

Ringerweiterungen von Fünfring-Hetero-
und Isocyclen als neuartige
Synthesemethoden für Piryliumsalze

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

ROBERT PROBST
aus Bad Lauterberg/Harz

Marburg/Lahn 1977

Druck: Mauersberger, Marburg

Ringerweiterungen von Fünfring-Hetero- und Isocyclen als neuartige Synthesemethoden für Poryliumsalze

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

ROBERT PROBST

aus Bad Lauterberg/Harz

Marburg/Lahn 1977

Druck: Mauersberger, Marburg



Von dem Fachbereich Chemie der Philipps-Universität
Marburg/Lahn als Dissertation angenommen

am: 19.10.77

Tag der mündlichen Prüfung: 2.11.77

Berichterstatter: Professor Dr. Hartwig Perst

Mitberichterstatter: Professor Dr. Karl Dimroth

Meinen Eltern und meiner Frau
in Dankbarkeit gewidmet

Leitsatz:

"Damit das Mögliche entsteht, muß immer wieder
das Unmögliche versucht werden"

(Hermann Hesse)



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Inhaltsverzeichnis

<u>Theoretischer Teil</u>	Seite
1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Synthesen und Umlagerungen von 2-Oxa- bicyclo-[3.1.0]-hex-3-enen	7
2.1. Darstellung und Reaktionen	7
2.2. Diskussion der Ergebnisse	15
3. Synthesen und Umlagerungen von 6-Oxa- bicyclo-[3.1.0]-hex-3-enen	16
3.1. Darstellung und Reaktionen	16
3.2. Diskussion der Ergebnisse	23
4. Versuche zur Umwandlung von Epoxy- cyclopentenonen zu Pyryliumsalzen	24
5. Disproportionierung von Pentaarylcyclo- pentadienolen durch Behandlung mit Säuren	28
5.1. Ein neuer Syntheseweg zum Pentaphenyl- pyryliumsalz	28
5.1.1. Versuche zur Klärung des Reaktions- mechanismus	31
5.2. Vergleich mit analogen, bekannten Reaktionen	41
5.2.1. Diskussion	45
6. Versuche zur Darstellung von Cyclopenta- dienyl-hypochloriten	46

	Seite
6.1. Reaktion arylierter Cyclopentadienole mit tert.-Butylhypochlorit	47
6.2. Zum Mechanismus der Hypohalogenit- Reaktion	54
7. Zur Pyryliumsalz-Isomerisierung	66
8. Zusammenfassung	74

Experimenteller Teil

1. Vorbemerkungen	78
2. Reaktionen mit 2-Oxabicyclohexenen	79
2.1. Ausgangssubstanzen	79
2.2. Addition von Dichlorcarben an Furane nach Makosza ¹³⁾ ; Allgemeine Arbeitsvorschrift	79
2.3. Darstellung von 3-Chlor-2,4,5,6-tetra- phenyl-pyrylium-fluoroborat <u>4</u>	80
2.3.1. Darstellung von 3-Chlor-2,4,5,6-tetra- phenyl-pyridin <u>6</u>	81
2.4. Darstellung von 3-Chlor-2,4-diphenyl-1- benzopyrylium-fluoroborat <u>8</u>	82
2.4.1. Reaktion von <u>8</u> mit Nucleophilen zu den Benzopyran-Derivaten <u>9</u> und <u>10</u>	82
2.5. Darstellung von 1,3-Dimethyl-2-oxabicyclo- [3.1.0]-hex-3-en-6-exo-carbonsäureethyl- ester <u>11</u>	83

2.5.1.	Versuch zur Darstellung von 2,6-Dimethyl-3-carboxyethyl-pyrylium-salz <u>12</u>	84
3.	Reaktionen mit 6-Oxabicyclohexenen	84
3.1.	Ausgangssubstanzen	84
3.2.	Epoxidierung der Cyclopentadien-derivate <u>13-15</u>	85
3.2.1.	Isolierung der Reaktionsprodukte <u>17-19</u>	85
3.3.	Umwandlung der Diketone <u>17</u> und <u>18</u> zu den Pyryliumsalzen <u>20</u> und <u>21</u>	87
4.	Reaktionen mit Epoxycyclopentenonen	87
4.1.	Ausgangssubstanzen	87
4.2.	Alkylierung des Tetraphenyl-epoxy-cyclopentenons <u>22</u>	88
5.	Disproportionierung von Pentaphenyl-cyclopentadienol <u>13</u> in saurem Medium	89
5.1.	Neuartige Darstellung von Pentaphenyl-pyryliumsalz <u>20</u>	89
5.1.1.	Isolierung der Nebenprodukte <u>27-30</u>	90
5.1.2.	Reaktion in Di-n-butylether	92
5.1.3.	Reaktion in Anwesenheit von Oxidationsmitteln	93
5.2.	Disproportionierung von 1-p-Tolyl-tetraphenylcyclopentadienol-(1) <u>31</u>	93
5.3.	Disproportionierung von Pentaphenyl-cyclopentadienol <u>13</u> nach C. Dufraisse ^{33,35)}	95

	Seite
6. Reaktionen von Cyclopentadienolen mit tert.-Butylhypochlorit	97
6.1. Ausgangssubstanzen	97
6.1.1. Darstellung der Tetraaryl-cyclo- pentadienone; Allgemeine Arbeitsvorschrift	99
6.1.2. Darstellung der Cyclopentadienole; Allgemeine Arbeitsvorschrift	100
6.2. Umsetzung der Cyclopentadienole mit tert.-Butylhypochlorit	103
6.2.1. Isolierung der Reaktionsprodukte <u>58</u> und <u>59</u>	103
6.2.2. Isolierung des Hexadienons <u>64</u>	104
6.3. Umwandlung der Hypohalogenit-Addukte zu Pyryliumsalzen; Allgemeine Arbeitsvorschrift	105
6.3.1. Charakterisierung der Pyryliumsalze <u>21</u> , <u>32</u> , <u>42</u> , <u>48'</u> , <u>52</u> und <u>56</u> Literaturverzeichnis Spektrenanhang	106 109 114

Hinweis:

In dieser Arbeit sind die Formeln durchlaufend mit doppelt unterstrichenen arabischen Zahlen bezeichnet. Hochgestellte arabische Ziffern verweisen auf das Literaturverzeichnis am Ende der Arbeit.

In den Formelbildern ist ein unsubstituierter Phenylkern mit ϕ , ein substituierter mit ϕ -R gekennzeichnet, wobei alle in dieser Arbeit vorkommenden Reste R 4- (oder para-) ständig sind. Beliebige Reste sind mit R, beliebige aromatische Reste mit Ar und die Alkylreste Methyl-, Ethyl- und Butyl ggf. mit Me, Et und Bu abgekürzt. Für den tert.-Butylrest findet das Zeichen + Verwendung.

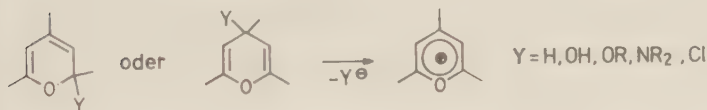
Theoretischer Teil

=====

1. Einleitung und Problemstellung

Alle bisher bekannten Pyryliumsalz-Synthesen lassen sich auf zwei prinzipielle Reaktionswege zurückführen ¹⁾:

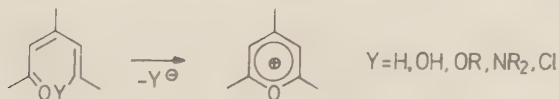
a) Reaktionen aus vorgebildeten Sechsring-Heterocyclen



und



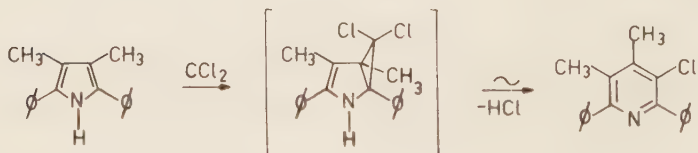
b) Ringschlußreaktionen von C-5-Einheiten, die in der Endstufe auch bei allen Mehrkomponenten-Synthesen auftreten:



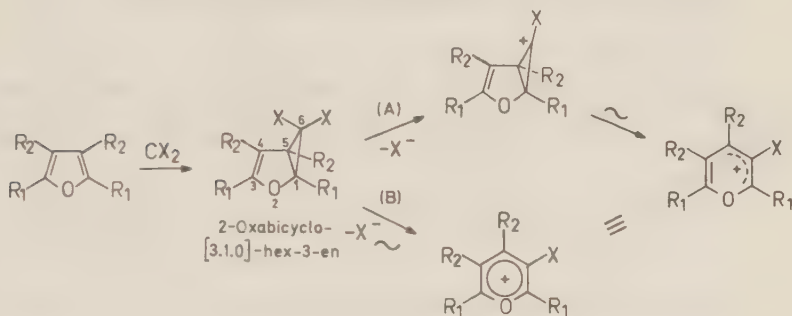
Will man Piryliumsalze mit einem bestimmten Substitutionsmuster herstellen, dann liegt das präparative Problem in der Darstellung entsprechend substituierter Sechsring-Heterocyclen bzw. der Dienon-Derivate und deren Vorstufen. Diese Präparationen sind problemlos, wenn Piryliumsalze mit symmetrischem Substitutionsmuster synthetisiert werden sollen, geben aber oft Anlaß zu unerwünschten Nebenreaktionen und Isomerisierungen, wenn unsymmetrische Substitutionsmuster am Pirylium-Ring gefordert werden ²⁾. Oft bleiben Ausbeuten und Reinheit der Produkte bei herkömmlichen Synthesen hinter den Erwartungen zurück.

Versuche, Pirylium-Kationen ausgehend von Fünfring-Hetero- und Isocyclen gezielt durch ringerweiternde Reaktionen darzustellen, sind bisher noch nicht in Erwägung gezogen worden.

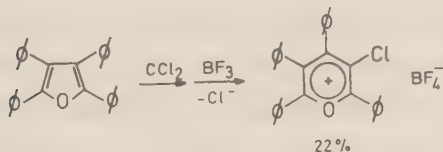
So ist zum Beispiel seit langem die Reaktion von Pyrrol-Derivaten mit Dichlorcarben zu 3-Chlorpyridinen bekannt ³⁾; eine Übertragung dieser Reaktion auf die sauerstoffanalogen Heterocyclen ist jedoch noch nicht versucht worden.



(1) Ausgehend von leicht zugänglichen Furan-Derivaten sollte die Addition von Carbenen 2-Oxabicyclo-[3.1.0]-hex-3-ene liefern, die durch Abstraktion einer nucleofugen Abgangsgruppe X^- zu Pyryliumsalzen umlagern könnten:

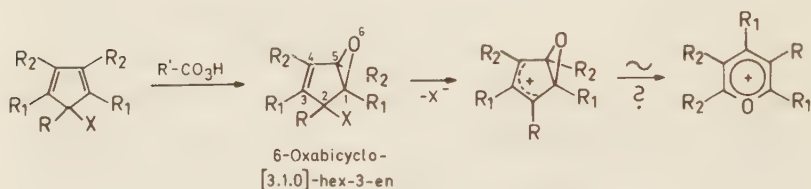


Die Ringerweiterung könnte über ein Cyclopropyl-Kation und anschließende Cyclopropyl-Allyl-Umlagerung ablaufen (A); auch ein direkter Weg (B) mit synchroner Abspaltung des endo-ständigen Restes X und gleichzeitigem disrotatorischem 1-5-Bindungsbruch wäre denkbar ⁴⁾. In meiner Diplomarbeit konnte ich auf diesem Wege das 3-Chlor-2,4,5,6-tetraphenyl-pyryliumsalz erhalten, doch war die Ausbeute mit 22 % relativ niedrig ⁵⁾.

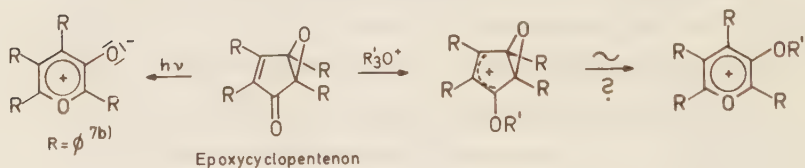


Durch Variation der Furan-Komponente und der Carbene sollte eine Optimierung dieser Reaktion versucht werden.

(2) Eine analoge Umlagerung könnte man auch von den isomeren 6-Oxabicyclo-[3.1.0]-hex-3-enen erwarten, die ihrerseits durch Epoxidierung von Cyclopentadien-Derivaten mit Persäuren zugänglich sein müßten ⁶⁾:



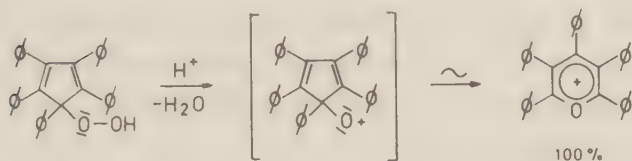
Das für die Umlagerung notwendige Epoxy-cyclopentenylum-ion sollte auch durch Alkylierung von Epoxy-cyclopentenonen zugänglich sein, deren photochemische Umwandlung zu Pyrylium-Betainen bereits bekannt ist ^{7a, b)}.



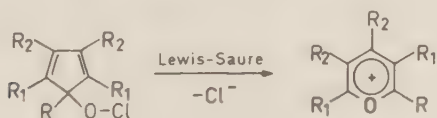
Allerdings ist fraglich, ob die direkte Umwandlung des Epoxy-cyclopentenylumions zum Pyrylium-Ion möglich ist, da eine disrotatorische Öffnung des Cyclopentenylum-Systems thermisch verboten sein sollte ⁸⁾. Es sollte deshalb näher untersucht werden, ob andere ther-

mische Folgereaktionen derartiger Systeme dennoch zu Pirylium-Ionen führen.

(3) Eine weitere interessante Umlagerung zu Pirylium-salzen ausgehend von Fünfring-Isocyclen deutet sich in einer Arbeit von J.P. Le Roux und J.J. Basselier an ⁹⁾. Die Autoren behandelten Pentaphenyl-cyclopentadienhydroperoxid mit Säuren und erhielten so direkt und quantitativ das Pentaphenyl-piryliumsalz:



Analoge Umlagerungen über intermediär auftretenden Sextett-Sauerstoff könnten auch bei Einwirkung von Lewis-Säuren auf Cyclopentadienyl-hypohalogenite ablaufen:



Cyclopentadienyl-hypohalogenite sind bisher unbekannt. Ihre Darstellung könnte ausgehend von Cyclopentadienolen analog wie bei den relativ stabilen Hypohalogeniten tertiärer Alkohole in der acyclischen Reihe möglich sein ¹⁰⁾.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, alle zuvor beschriebenen Methoden auf ihre präparative Verwertbarkeit hin zu überprüfen, um zu neuen, alternativen Piryliumsalz-Synthesen zu gelangen. Um mit den herkömmlichen Präparationen konkurrieren zu können, sind folgende Voraussetzungen an alle Versuche zu knüpfen:

- alle Ausgangsverbindungen und Reagenzien müssen leicht und in guten Ausbeuten zugänglich sein;

- ein neuer Syntheseweg sollte bisherige Methoden an Ausbeute und/oder Reinheit der anfallenden Piryliumsalze übertreffen oder zu neuen Produkten mit sonst nur schwer zu realisierenden unsymmetrischen Substitutionsmustern führen;

- da Piryliumsalze hauptsächlich als Ausgangsstoffe für weitere Präparationen dienen, muß ein neuer Syntheseweg auch in größerem Maßstab durchführbar sein.

2. Synthesen und Umlagerungen von 2-Oxabicyclo-[3.1.0]-hex-3-enen

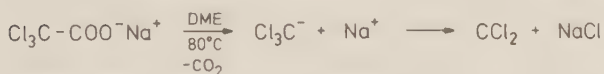
2.1. Darstellung und Reaktionen

Um zu umlagerungsfähigen 2-Oxabicyclohexenen und einheitlichen Umlagerungsprodukten zu gelangen, sind zwei Bedingungen zu erfüllen:

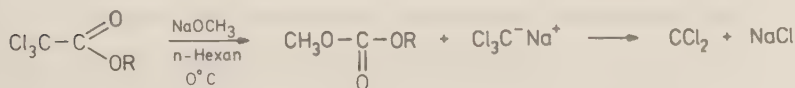
- a) die Furane müssen symmetrisch substituiert sein;
- b) die zu addierenden Carbene müssen mindestens eine anionische Abgangsgruppe enthalten. Bei zwei möglichen Abgangsgruppen sollten diese identisch sein.

In früheren Versuchen wurden 2,5-Dimethyl-, 2,5-Diphenyl- und Tetraphenylfuran mit Dichlorcarben umgesetzt ⁵⁾. Das Carben wurde dabei nach drei verschiedenen Methoden erzeugt:

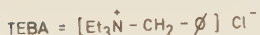
1.) nach W.M. Wagner ¹¹⁾ durch Thermolyse von Natriumtrichloracetat in 1,2-Dimethoxyethan:



2.) nach W.E. Parham und E.F. Schweizer ¹²⁾ durch Umsetzung von Trichloressigsäureester mit Alkoholat in n-Hexan:



3.) nach M. Makosza ¹³⁾ durch Reaktion von Chloroform mit Basen im Zweiphasen-System ("Phasentransfer-Reaktion"):

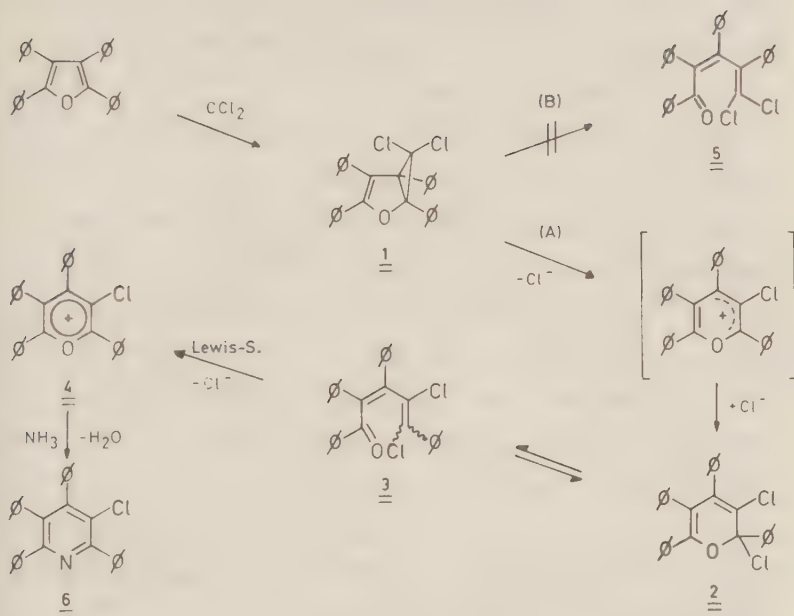


Es zeigte sich, wie auch schon von anderen Autoren beobachtet ¹⁴⁾, daß die Zweiphasenreaktion nach Makosza die Überlegene Methode bei der Addition von Dihalogencarbenen an elektronenarme und aromatische Doppelbindungen darstellt. Sie ist die einzige Methode, nach der oben genannte Furane umgesetzt werden konnten.

Aus keinem der Reaktionsgemische konnte jedoch der gesuchte 2-Oxabicyclus isoliert werden. Die Umsetzungen mit Furan, Dimethyl- und Diphenylfuran lieferten komplexe Substanzgemische, die unter HCl-Abspaltung z.T. stark verharzten und nicht näher zu identifizieren waren. Eine Reaktion der Gemische mit Lewis-Säuren ließ keine Perylumsalze entstehen.

Dagegen konnte aus der Umsetzung des Dichlorcarbens mit Tetraphenylfuran chromatographisch das 4,5-Dichlor-1,2,3,5-tetraphenylpentadien-(2,4)-on-(1) 3 isoliert werden, das als thermisches Umlagerungsprodukt des Bicyclus' 1 anzusehen ist:

Reaktionsschema 1:



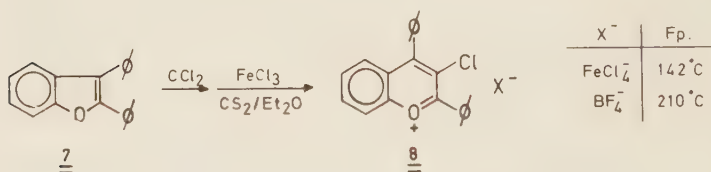
Die Struktur des Pentadienons 3 wurde durch Umwandlung in das Pyryliumsalz 4 und dessen Reaktion zum Pyridin 6 gesichert. Die spektroskopischen Daten sind mit der Struktur 3 im Einklang ⁺⁾ und schließen eine Pyranstruktur 2 aus.

⁺⁾ Eine Entscheidung über die Konfiguration an C-5 ist nicht möglich. Die Z-Konfiguration der α, β -Doppelbindung in 3 ist auf Grund der Bildungsweise und Reaktion zum Pyryliumsalz 4 als gesichert anzusehen.

Die Ringöffnung des Bicyclus' 1 verläuft ausschließlich über 1-5-Bindungsbruch (A); eine Konkurrenzreaktion mit 5-6-Bindungsspaltung (B) zum isomeren Pentadienon 5 konnte nicht beobachtet werden ⁵⁾.

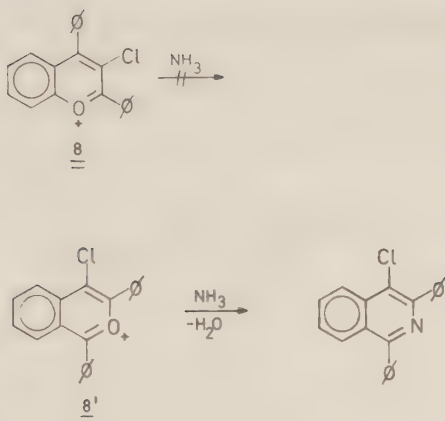
Da die Gesamtausbeute an Poryliumsalz 4 mit 22 % (bezogen auf eingesetztes Furan) sehr gering war, wurde versucht, das gegenüber Carbenen vermutlich reaktivere Benzofuran 7 in gleicher Weise umzusetzen.

Auch 7 liefert nach der Addition von Dichlorcarben ein nicht zu trennendes Reaktionsgemisch, aus dem sich jedoch beim Behandeln mit Lewis-Säuren das Benzopyrylium-salz 8 in geringer Ausbeute (~10 %) abscheidet:



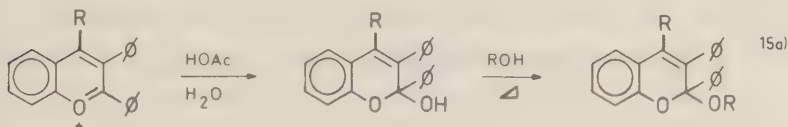
Das bisher unbekannte gelbe Poryliumsalz 8 läßt sich mit NH_3 nicht in ein Benzopyridin umwandeln, so daß eine Isobenzostruktur 8' auszuschließen ist ^{+) :}

^{+) :} Auf Grund der Bildung des Benzopyrylium-Ions aus 7 ist eine Isobenzostruktur ohnehin unwahrscheinlich.

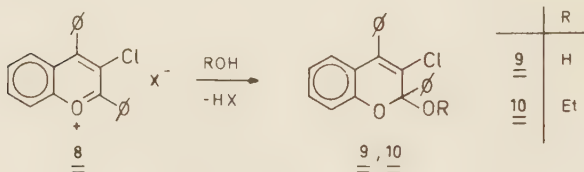


Analyse und spektroskopische Daten sind im Einklang mit Struktur 8: Das Massenspektrum bestätigt die Summenformel $\text{C}_{27}\text{H}_{14}\text{OCl}^+$ des stabilen Kations mit einem Base-Peak $m/e = 317$ (100 %). Der $M^+ + 2$ -Peak $m/e = 319$ hat eine Intensität von 32,7 %, was einem Chloratom im Molekül entspricht (theoret.: 32,5 %). $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Daten liefern wenig Information, ergeben jedoch keine Widersprüche zu 8.

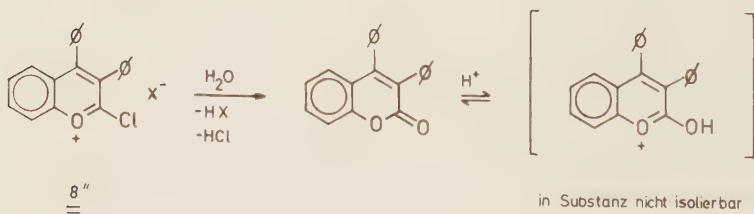
Benzopyryliumsalze lassen sich leicht in ihre "Pseudobasen" und deren Ether umwandeln, wenn sie mit Wasser oder Alkoholen behandelt werden ¹⁵⁾:



Auch 8 reagiert rasch mit Wasser und Ethanol unter Entfärbung und Bildung der Benzopyran-Derivate 9 und 10 ⁺):

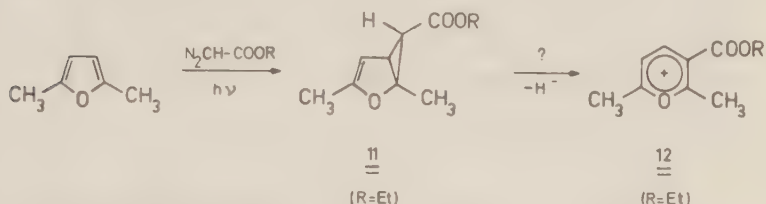


Ansäuern der Lösungen von 9 und 10 liefert quantitativ 8 zurück, was für die Stellung des Chloratoms in der Position an C-3 beweisend ist: Ein mögliches 2-Chlor-benzopyryliumsalz 8' müßte bei der Reaktion mit Wasser zum Benzopyron hydrolysiert werden, das beim Ansäuern der Lösung ein nicht isolierbares 2-Hydroxy-Pyrylium-salz liefert:

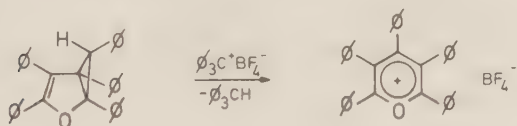


⁺) In 10 weist die Methylengruppe des Ethylrestes diastereotop Protonen auf. Das ¹H-NMR-Spektrum könnte somit 16 Linien für die beiden Methylenprotonen aufweisen, zeigt jedoch nur ein Quartett (in CDCl₃).

Da Dichlorcarben als stark elektrophiles Carben offensichtlich nur sehr schlecht mit den aromatischen Furanen reagiert, wurde Diazoessigester eingesetzt, dessen Umsetzung mit Dimethylfuran bereits bekannt ist und dessen bicyclisches Additionsprodukt 11 isolierbar ist ¹⁶⁾:

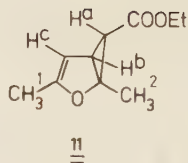


Um eine Umwandlung des Bicyclus' 11 in das Pyrylium-salz 12 nach einem synchronen Mechanismus zu erreichen, muß ein Hydrid-Ion aus der endo-Position an C-6 abgespalten werden ⁴⁾. Vorversuche an dem von J.P.Le Roux photochemisch hergestellten 6-endo-H-Pentaphenyl-2-oxabicyclus ¹⁷⁾ zeigten, daß diese Umwandlung durch Reaktion mit einem Hydridionen-Acceptor möglich ist ⁵⁾:



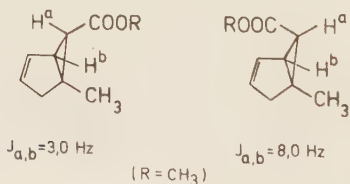
Da die Konfiguration an C-6 des Bicyclus' 11 noch nicht geklärt war, wurde das ¹H-NMR-Spektrum analysiert.

Kern	δ (ppm) (CDCl ₃)	J (Hz)
H ^a	1,06 (d/1)	4(a,b)
H ^b	2,58 (d,d/1)	3(b,c)/4(b,a)
H ^c	5,04 (m/1)	3(c,b)/1(c,1)
CH ₃ ¹	1,78 (d/3)	1(1,c)
CH ₃ ²	1,71 (s/3)	-
CH ₂	4,12 (q/2)	8
CH ₃	1,25 (t/3)	8



Die eindeutige Zuordnung der Signale erfolgte durch Entkopplungs-Experimente.

Die Größe der Kopplung zwischen H^a und H^b von 4 Hz spricht für eine endo-H-Konfiguration an C-6: Cyclopropylprotonen in trans-Stellung haben stets kleinere Kopplungskonstanten als cis-konfigurierte, wie der Vergleich mit einer Modellsubstanz zeigt ¹⁸⁾:



Es gelingt allerdings nicht, den Bicyclus 11 mit Triphenylcarboniumsalz zum Pyryliumsalz 12 umzusetzen. Mit Diphenyl- und Tetraphenylfuran reagiert der Diazoessigester nicht in der gewünschten Weise.

2.2. Diskussion der Ergebnisse

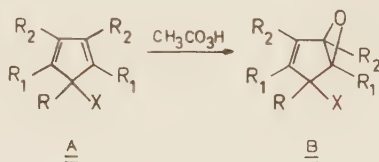
Nach den vorliegenden Ergebnissen muß eine präparative Verwertbarkeit der Methode in Frage gestellt werden. Dies ist einerseits in der Reaktionsträgheit der Furane gegenüber Carbenen begründet; andererseits zeigen die beiden auf diesem Weg neu synthetisierten Piryliumsalze 4 und 8, daß offensichtlich nur poly-arylierte Furane eingesetzt werden können, da dann die Zwischen- und Endprodukte vor weiteren unerwünschten Nebenreaktionen genügend geschützt sind.

Es ließen sich noch eine Vielzahl von anderen Carbenen, die reaktiver als Dichlorcarben sind, für diese Reaktion verwenden, u.U. mit größerem Erfolg. Um mit herkömmlichen Piryliumsalz-Synthesen konkurrieren zu können, müssen jedoch alle Präparationen einfach und auch im größeren Maßstab gut zu handhaben sein.

3. Synthesen und Umlagerungen von 6-Oxabicyclo-[3.1.0]-hex-3-enen

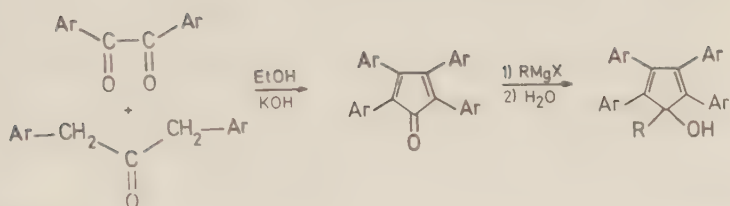
3.1. Darstellung und Reaktionen

Das unsubstituierte 6-Oxabicyclohexen wurde von M. Korach et al. durch Epoxidierung von Cyclopentadien mit Peressigsäure dargestellt ⁶⁾. In analoger Weise sollten so Cyclopentadien-Derivate der allgemeinen Formel A in die Epoxyde B umgewandelt werden:

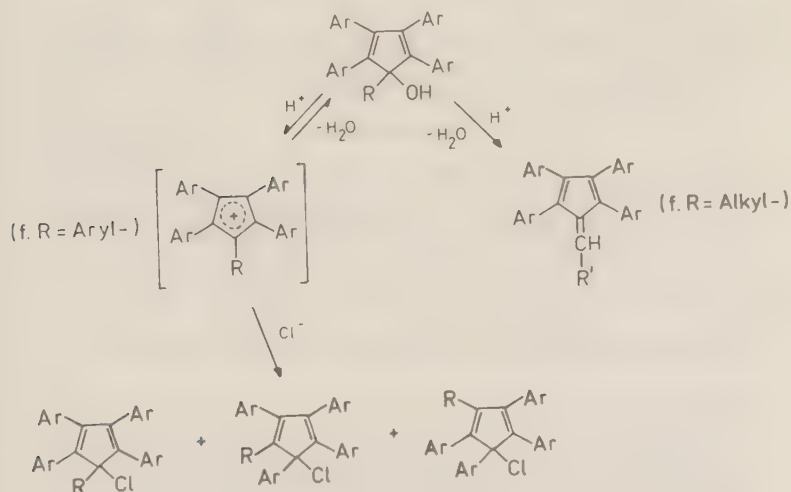


Der Substituent X sollte als anionische Abgangsgruppe abzulösen sein, die Substituenten R_1 und R_2 müssen so beschaffen sein, daß A bei Raumtemperatur monomer vorliegt. Steht A bei Reaktionstemperatur im Gleichgewicht mit seinem Dimeren, könnten unerwünschte Nebenprodukte oder Isomerengemische entstehen.

Als monomere Cyclopentadien-Derivate bieten sich die Tetraaryl-cyclopentadien-(2,4)-ole -(1) an, die aus Cyclopentadienonen durch Grignard-Reaktion erhältlich sind ^{19a,b)}:

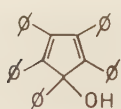


Die OH-Gruppe läßt sich zwar leicht durch den besser austretenden Chlor-Substituenten ersetzen, doch muß dann R = Aryl- und mit allen anderen Aryl-Resten identisch sein, wenn Nebenreaktionen und Isomerisierungen vermieden werden sollen (19b).

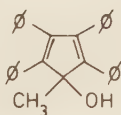


Zudem sind die Cyclopentadienyl-chloride sehr hydrolyseempfindlich und könnten unter den Reaktionsbedingungen der Epoxidierung auch das Carbinol zurückbilden. Auf eine Darstellung der Halogenide wurde deshalb verzichtet.

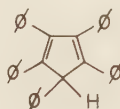
Als Ausgangssubstanzen dienten somit die Cyclopentadienole 13 und 14 sowie das Pentaphenylcyclopentadien 15 ^{+) :}



13



14



15

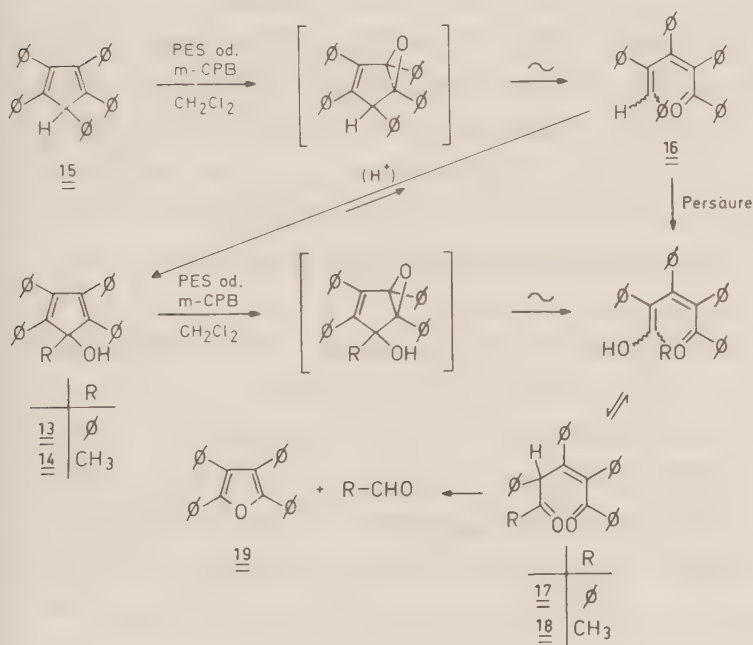
Epoxidierungs-Reagenzien waren m-Chlorperbenzoesäure (m-CPB) und Peressigsäure (PES), die in Chloroform- oder Methylenchlorid-Lösung eingesetzt wurden ²⁰⁾.

Die drei Cyclopentadien-Derivate 13-15 reagieren nur sehr langsam mit Persäuren, doch kann nach ca. 48 Stunden vollständige Umsetzung beobachtet werden. Aus keinem der Ansätze kann das gewünschte Epoxid isoliert werden, da es sich entweder während der Reaktion oder der chromatographischen Trennung

^{+) :} In 15 stellt H- eine potentielle anionische Abgangsgruppe dar, wenn das Reaktionsprodukt mit Hydrid-Acceptoren umgesetzt wird.

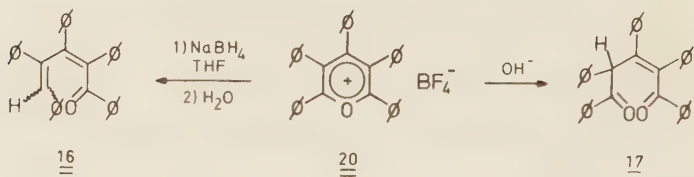
umlagert. Stets werden als Hauptprodukte ketonische Substanzen isoliert. Läßt man Persäure auf das Cyclopentadien 15 im Überschuß einwirken, dann entstehen Produkte, die mit denen aus der Umsetzung von 13 identisch sind. Für die Reaktionen kann folgendes allgemeines Schema angenommen werden:

Reaktionsschema 2



Die bekannten Substanzen 16 und 17, die bei der Umsetzung von 15 stets nebeneinander entstehen, stellen das Reduktionsprodukt bzw. die "Pseudobase" von Pentaphenylpyr-

liumsalz 20 dar und lassen sich aus diesem unabhängig darstellen ^{17) 21)}:



Das Diketon 17 kann nicht in analysenreiner Form erhalten werden. Nach W. Diltthey spaltet es beim Umkristallisieren unter Ringverengung leicht Benzaldehyd ab und geht in Tetraphenylfuran 19 über ²¹⁾. Letzteres konnte auch bei allen Reaktionen nach dünnsschichtchromatographischer Trennung als Nebenprodukt in wechselnder Menge isoliert werden. Der Aldehyd wird leicht zur Carbonsäure weiteroxidiert und verbleibt bei der Chromatographie zusammen mit anderen stark polaren Substanzen auf der Startlinie des Chromatogramms ⁺⁾ .

Im ¹H-NMR-Spektrum von 17 ist ein Singulett bei 6,13 ppm (neben einem Phenylprotonen-Multiplett) sichtbar, dessen für ein Benzylproton ungewöhnlich starke Tieffeld-Verschiebung auffällt. Möglicherweise macht sich hier ein Anisotropieeffekt benachbarter Arylreste bemerkbar,

⁺⁾ Die Startlinie ist stets intensiv gelb gefärbt und enthält offensichtlich bereits etwas Pyryliumsalz, das sich aus 17 oder 18 durch Wasserabspaltung bildet.

der bei geeigneter Verdrillung des sterisch anspruchsvollen Diketons 17 zu einer Tieffeld-Verschiebung führt. Auf Zusatz von D_2O nimmt die Intensität des Signals nur sehr langsam ab, erst mit NaOD erfolgt rascherer Austausch des Protons, was im Einklang mit einem ketonischen Benzylproton ist.

Das IR-Spektrum von 17 weist zwei schlecht aufgelöste Absorptionsbanden bei 1665 und 1690 cm^{-1} aus, die ebenfalls für eine Diketon-Struktur sprechen. +)

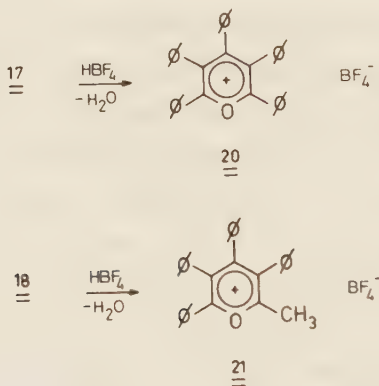
Die Oxidation des Pentadienons 16 mit überschüssiger Persäure zu 17 könnte auf zwei Wegen erfolgen: Entweder direkt durch Oxidation der endständigen Doppelbindung oder über das Cyclopentadienol 13, das mit 16 in einem säurekatalysierten Gleichgewicht steht ¹⁷⁾, das bei Raumtemperatur ganz auf Seiten des Carbinols 13 liegt.

Das 1-Methyl-cyclopentadienol 14 reagiert analog zu 13 und liefert das Diketon 18 als Hauptprodukt neben vielen, nicht identifizierbaren Nebenprodukten. Auch 18 ist nicht rein erhältlich und bildet beim Umkristallisieren leicht Tetraphenylfuran 19. Die IR- und 1H -NMR-Spektren des Rohprodukts lassen jedoch eine Interpretation gemäß Struktur 18 zu:

+) Eine Pyran-Struktur ist mit diesen Befunden allein nicht ganz auszuschließen, da auch Pyrane Carbonyl-ähnliche IR-Absorptionen aufweisen ³⁷⁾.

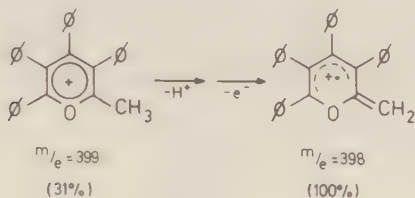
IR: $\nu_{C=O}$ 1660 cm^{-1} (ϕ -C=O, konj.) und 1720 cm^{-1} (CH_3 -C=O);
NMR (CDCl_3): 1,97 ppm (s, 3H), 5,08 ppm (s, 1H) sowie
20 Phenyl-H.

Eindeutig ist das chemische Verhalten der Diketone
17 und 18: Versetzt man ihre etherischen Lösungen mit
 $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, dann gehen sie quantitativ in die Pyrylium-
salze 20 und 21 über:



20 kann durch Spektrenvergleich mit unabhängig aus
Desoxybenzoin und Benzaldehyd dargestellter Substanz ²¹⁾
identifiziert werden. Die Struktur von 21 wird durch
¹H-NMR- und Massenspektrum belegt; nach A.T. Balaban
sollte man für ortho-ständige Alkylgruppen arylierter
Pyryliumsalze ¹H-NMR-Signale zwischen 3,01 und 3,13 ppm
erwarten ²²⁾ (in fl. SO_2). Das gemessene Signal liegt
bei 3,00 ppm (in CD_3NO_2). Der Base-Peak des Massen-
spektrums hat den Wert $m/e = 398$ (100 %), was einem

Bruchstück $M^{+1}H$ entspricht und mit der leicht erfolgenden Deprotonierung von 2-Alkylpyryliumsalzen im Einklang ist:



Auch das Vorhandensein des Peaks $m/e = 43$ (3,1 %) für das Bruchstück $CH_3-\overset{+}{C}=O$ spricht für die 2-Position der Methylgruppe.

3.2. Diskussion der Ergebnisse

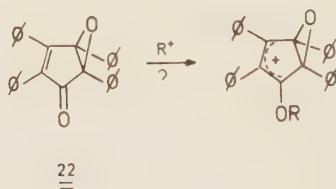
Grundsätzlich ließe sich die Epoxidierung von Cyclopentadienolen zur Darstellung von arylierten Pyryliumsalzen nutzen, da die Umsetzung direkt zu Vorstufen desselben führt. Einschränkend muß man jedoch feststellen, daß bei allen Reaktionen, insbesondere bei 1-Alkyl-substituierten Tetraphenylcyclopentadienolen die Zahl der nicht verwertbaren Nebenprodukte so groß ist, daß die Ausbeuten an Pyryliumsalz gering bleiben. Mit herkömmlichen Synthesen kann die Methode deshalb

kaum konkurrieren, zumal auch die Handhabung von Persäuren bei größeren präparativen Ansätzen nicht ganz unproblematisch ist.

Da die Epoxide nicht isolierbar waren, konnte die Möglichkeit einer Umlagerung über ein Epoxycyclopentenyl-Kation nicht untersucht werden.

4. Versuche zur Umwandlung von Epoxycyclopentenonen zu Pyryliumsalzen

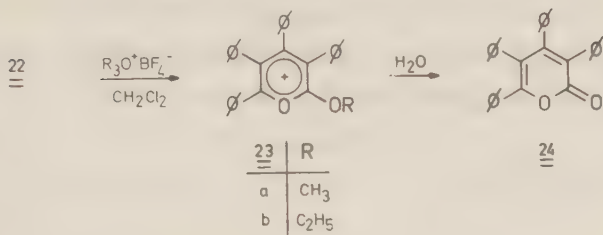
Um zu Epoxycyclopentenyl-Ionen zu gelangen und deren Umlagerung zu untersuchen, wurde versucht, das bekannte und stabile Epoxycyclopentenon 22 ⁷⁾ zu alkylieren.



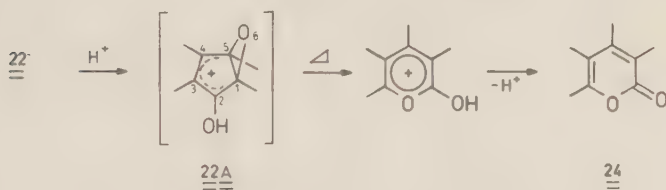
Als Alkylierungsmittel wurden Triethyl- und Trimethyloxoniumsalze sowie Fluorsulfonsäure-methylester eingesetzt.

Deren Umsetzung mit 22 in Methylenchlorid liefert nach 24 Stunden entsprechende 2-Alkoxy-3,4,5,6-tetraphenyl-

pyryliumsalze 23a,b, die in Gegenwart von Wasser sofort zum Pyron 24 ⁷⁾ entalkyliert werden.



Diese Reaktion ist analog zum Verhalten von 22 gegenüber Säuren ⁷⁾, wobei ein Epoxycyclopentenylum-Ion 22A als Zwischenstufe angenommen werden muß.

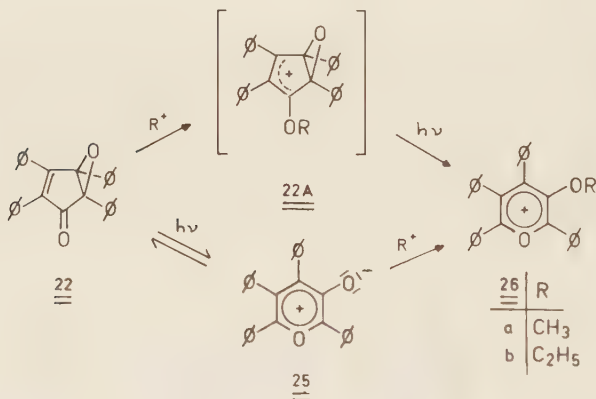


Das Kation 22A weicht offensichtlich der nach Woodward und Hoffmann thermisch verbotenen, disrotatorischen Ringöffnung unter 1-5-Bindungsbruch aus ⁸⁾ und erleidet 1-2-Bindungsbruch unter gleichzeitiger Wanderung des Epoxid-Sauerstoffs nach C-2 ⁹⁾.

⁹⁾ Analoge Ringöffnungen werden auch bei Photo-Folgereaktionen protonierter α - und γ -Pyrone beobachtet ²³⁾.

Da der 1-5-Bindungsbruch photochemisch erlaubt sein sollte, wurde das Epoxid 22 in Anwesenheit von Alkylierungsmitteln belichtet, um so das gewünschte 3-Alkoxy-pyryliumsalz 26a,b zu erhalten. Die Bildung von 26 könnte dabei auf den beiden im folgenden Schema angegebenen Wegen erfolgen:

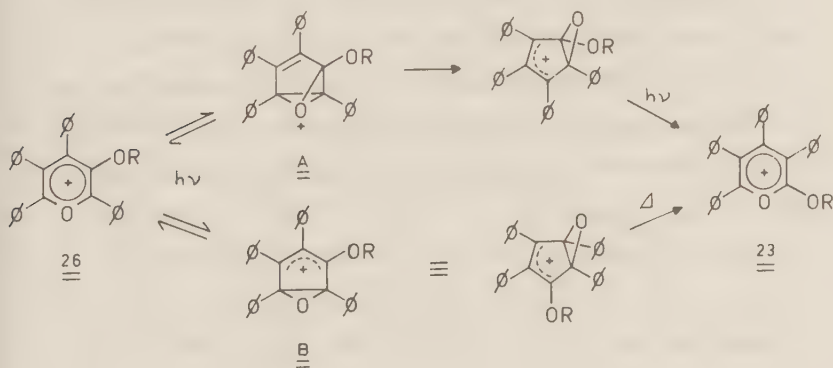
Reaktionsschema 3



Tatsächlich bildet sich bei der Belichtung von 22 in Gegenwart von Alkylierungsmitteln sehr rasch ein leuchtend gelbes Produkt, das mit Ether ausgefällt werden kann. Wie das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ausweist, handelt es sich allerdings ebenfalls um das 2-Alkoxy-pyryliumsalz 23; das 3-Alkoxy-pyryliumsalz 26 ist auch dann nicht zu erhalten, wenn photochemisch zunächst das tiefrote Pyrylium-Betain 25 erzeugt wird ⁷⁾, und dieses durch vorsichtige Zugabe des Alkylierungsmittels in der Lösung "austitriert" wird.

Dieses Reaktionsverhalten ist unerwartet und läßt sich nicht damit erklären, daß sich bei der Photolyse von 22 auch das α -Pyron 24 bildet: Wie J.M. Dunston und P. Yates zeigen konnten, erfolgt die photochemische Bildung des Betains 25 viel rascher ab als die des Pyrons 24 ⁷⁾. Die gleichen Autoren berichten auch über die Isolierung eines 3-Hydroxy-pyryliumsalzes aus 22, ohne allerdings experimentelle Einzelheiten anzugeben. Mir war es nicht möglich, durch Photolyse von 22 in Gegenwart von Protonsäuren oder Alkylierungsreagenzien 3-Hydroxy- bzw. 3-Alkoxy-pyryliumsalze zu erhalten. Stets wurden allein die Salze 23a,b isoliert.

Zur Deutung dieses Befundes kann man u.U. annehmen, daß sich primär ein 3-Alkoxy-pyryliumsalz 26 bildet, das allerdings photochemisch rasch in das 2-Alkoxy-pyryliumsalz 23 umgelagert wird:



Die hierbei auftretenden möglichen Photo-Zwischenprodukte A oder B werden in der Photochemie der Pyryliumsalze häufig postuliert, um ähnliche Umlagerungen zu deuten²³⁾.

Da aus Epoxycyclopentenonen stets nur 2-Alkoxy-pyryliumsalze erhalten werden, die auch durch Alkylierung von α -Pyronen zugänglich sind, erweist sich diese Methode als ungeeignet zur Darstellung neuer Pyryliumsalze.

5. Disproportionierung von Pentaarylcyclopentadienolen durch Behandlung mit Säuren

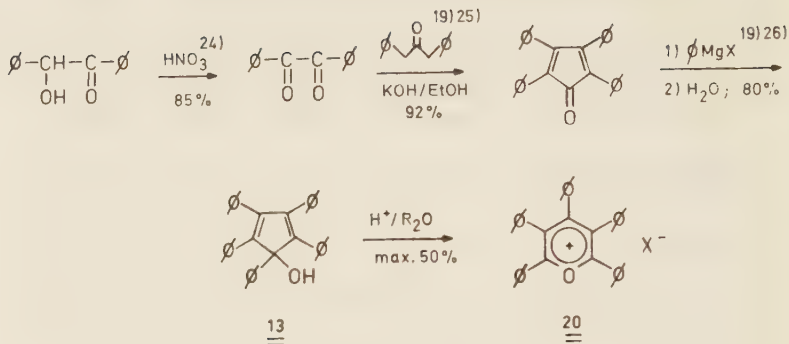
5.1. Ein neuer Syntheseweg zum Pentaphenyl-pyryliumsalz

Bei der Umsetzung des Pentaphenylcyclopentadienols 13 mit Persäuren war in der Reaktionsmischung stets schon nach kurzer Zeit eine geringe Menge des Pentaphenylpyryliumsalzes schichtchromatographisch nachweisbar. Es zeigte sich, daß das Pyrylium-Ion auch bei Abwesenheit der Persäure allein unter Einwirkung von Protonsäuren aus 13 gebildet wird. Dieses Verhalten von 13 ist nahezu unabhängig von der Art des Lösungsmittels (CH_2Cl_2 , CHCl_3 , EtOH , Et_2O , DME, CS_2 , Benzol) und der zugesetzten Säure (HCl , H_2SO_4 , HOAc , HClO_4 , $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$).

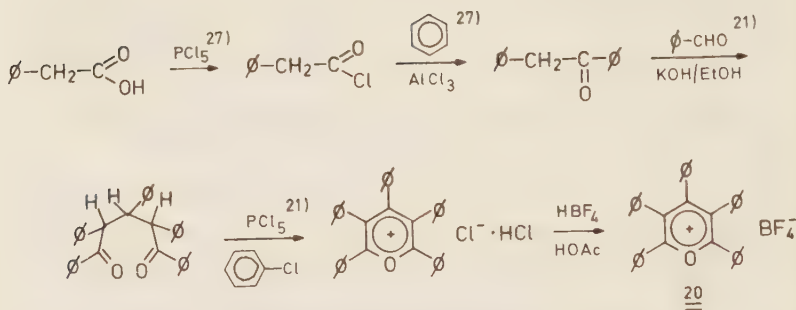
Bei Verwendung von Ethern als Lösungsmittel und Überschlüssigen Säuren mit komplexen Anionen (HBF_4 , HClO_4) gelangt man zu isolierbaren Mengen an Pyryliumsalz. Ether sind stets anderen Lösungsmitteln vorzuziehen, weil das gebildete Pyryliumsalz darin schwer löslich ist und somit während der Reaktion ausfällt: Gibt man etherische HBF_4 (50 %) zu einer Lösung von Pentaphenylcyclopentadienol 13 in Ether kontinuierlich in großem Überschuß zu, dann fällt nach mehrtägigem Rühren das Pentaphenyl-pyrylium-fluoroborat 20 in einer Ausbeute von 30 % aus.

Bessere Ausbeuten und kürzere Reaktionszeiten lassen sich erzielen, wenn man in siedendem 1,2-Dimethoxyethan arbeitet und 50 % HBF_4 oder 70 %ige Perchlorsäure zutropft: Nach 3 Stunden lassen sich so bis zu 50 % des Pentaphenyl-pyrylium-perchlorats isolieren.

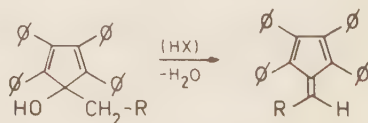
Diese Arbeitsweise stellt eine neuartige, alternative Methode zur Darstellung von Pentaphenylpyryliumsalz dar, das bisher ausschließlich über das Pentaphenyl-pentandion-(1,5) ("Benzamaron") erhalten wurde ²¹⁾. Alle benötigten Vorstufen sind leicht und in guten Ausbeuten zu synthetisieren:



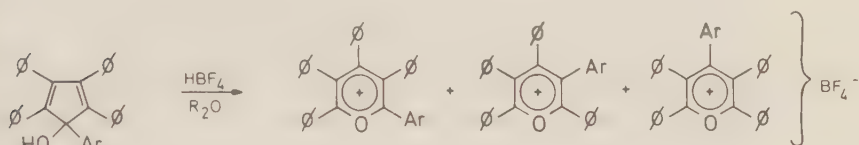
Bisherige Methode:



Eine Übertragung dieser Reaktion auf andere Cyclopentadienole ist allerdings nicht möglich. 1-Alkyl-cyclopentadienole erleiden unter stark sauren Reaktionsbedingungen Dehydratisierung zu Fulvenen ²⁸⁾:



Pentaaryl-cyclopentadienole, deren 1-ständiger Arylrest von den übrigen verschieden ist (z.B. p-Tolyl-), reagieren zu keinem einheitlichen Produkt sondern zu einem Isomerengemisch von Pyryliumsalzen, in denen der "markierte" Arylrest in 2-, 3- und 4-Stellung auftritt:

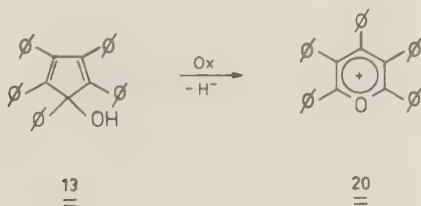


z.B.: $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$

Die Methode ist somit nur zur Darstellung gleichartig pentaaryl-substituierter Pyryliumsalze geeignet.

5.1.1. Versuche zur Klärung des Reaktionsmechanismus!

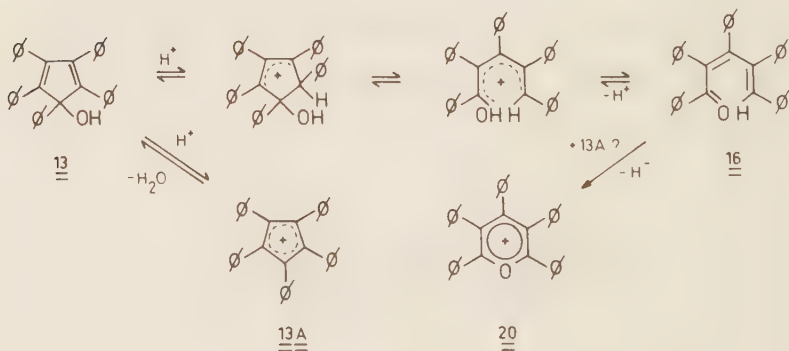
Das Pentaphenylpyryliumsalz 20 ist als Oxidationsprodukt des Pentaphenyl-cyclopentadienols 13 anzusehen. Formal kann man sich 20 durch Abgabe eines Hydrid-Ions aus 13 entstanden denken:



Als Oxidationsmittel kann weder das Lösungsmittel noch Luftsauerstoff angenommen werden: Läßt man die Reaktion in sauerstoff-freiem Lösungsmittel unter Stickstoff-Atmosphäre ablaufen, so bildet sich das Pyryliumsalz 20 in gleicher Ausbeute und gleich schnell wie bei einem Parallelversuch, der bei Anwesenheit von Luftsauerstoff durchgeführt wird. Setzt man dagegen dem Reaktionsgemisch einen Hydridionen-Acceptor wie Triphenylcarboniumsalz zu, dann läßt sich die Ausbeute bei kürzerer Reaktionszeit und geringerer Säurekonzentration auf 61 % steigen. Als Reduktionsprodukt wird in diesem Fall Triphenylmethan isoliert.

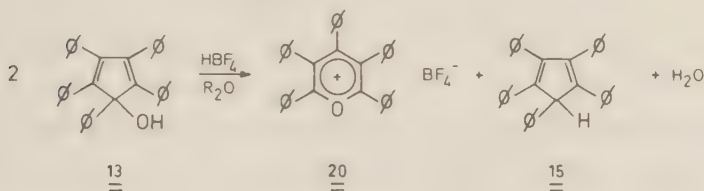
Da eine Hydrid-Übertragung nicht vom Carbinol 13 ausgehen kann, muß dieses durch Einwirkung von Säuren zunächst umgelagert werden, so daß eine potentielle Pyryliumsalz-Vorstufe entsteht. Als solche kann das Pentadienon 16 dienen, das mit 13 in einem durch Protonen katalysierten Gleichgewicht steht ¹⁷⁾:

Reaktionsschema 4



Das Gleichgewicht liegt bei Raumtemperatur zwar ganz auf Seiten des Cyclopentadienols 13¹⁷⁾, der irreversible Verbrauch des Pentadienons 16 könnte aber zu einer vollständigen Umsetzung des Carbinols führen.

Da 13 beim Behandeln mit Säuren leicht in das antiaromatische Kation 13A übergeht²⁹⁾, könnte dieses gegenüber 16 als Hydrid-Acceptor fungieren. Die Gesamtreaktion wäre dann als Disproportionierung zu formulieren:



Da das Reaktionsgemisch neben dem Pyryliumsalz 20 noch mehrere andere Substanzen enthielt, wurde es durch präparative Dünnschicht-Chromatographie aufgetrennt.

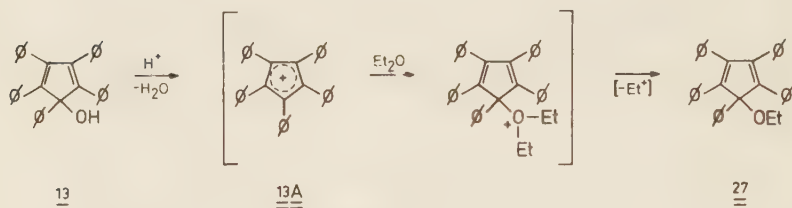
Überraschenderweise läßt sich aus dem Chromatogramm jedoch keine reduzierte Spezies, wie etwa der erwartete Kohlenwasserstoff 15 isolieren.

Vielmehr ist eine größere Zahl von Substanzen entstanden, die sich kaum trennen lassen und deren ¹H-NMR-Spektren keine Strukturvorschläge erlauben, da stets nur Signale im Bereich der Phenyl-Protonen sichtbar sind.

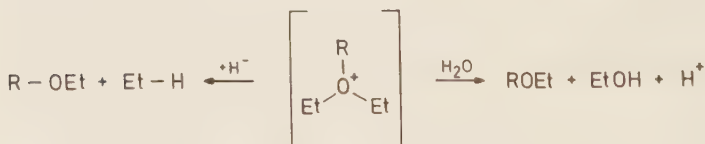
Die einzige Substanz, die sich im Chromatogramm anreichern und rein isolieren läßt, ist das 1-Ethoxy-1,2,3,4,5-pentaphenyl-cyclopentadien-(2,4) 27²⁸⁾³⁰⁾, des-

sen Bildung wie folgt erklärt werden kann ⁺⁾ :

Das unter stark sauren Bedingungen aus 13 entstehende Kation 13A kann mit dem Lösungsmittel Ether reagieren und unter Abgabe eines Ethyl-Kations in den Ether 27 übergehen.



Das intermediär geildete Oxonium-Ion kann entweder mit dem freigewordenen Wasser abreagieren oder als Hydrid-Acceptor fungieren.



Diese Deutung würde das Fehlen einer reduzierten Stufe im Reaktionsgemisch erklären, da der Kohlenwasserstoff Ethan entweichen könnte, doch ist eine Gasentwicklung während der Reaktion nicht zu beobachten. Da sich die

⁺⁾ Das Nebenprodukt 27 kann nur dann isoliert werden, wenn die Piryliumsalz-Ausbeute <50 % ist.

Reaktion über längere Zeit hinzieht, kann eine Gasentwicklung auch sehr unauffällig sein, zumal Ethan im Reaktionsgemisch z.T. löslich sein könnte.

Um das zu überprüfen, wurde die Reaktion im geschlossenen System und in Di-n-butylether durchgeführt und die Reaktionslösung von Zeit zu Zeit mit CO_2 entgast.

Das durchströmende CO_2 wurde in einem Kolben bei -30°C durch CD_3OH geleitet, und dieses nach Beendigung der Reaktion ^1H -NMR-spektroskopisch auf gelöstes n-Butan untersucht. Trotz Isolierung von

Pentaphenyl-pyryliumsalz und von n-Butoxy-cyclopentadien 28 konnte kein

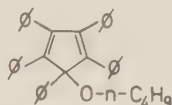
n-Butan nachgewiesen werden,

so daß intermediär auftretende Trialkyloxonium-

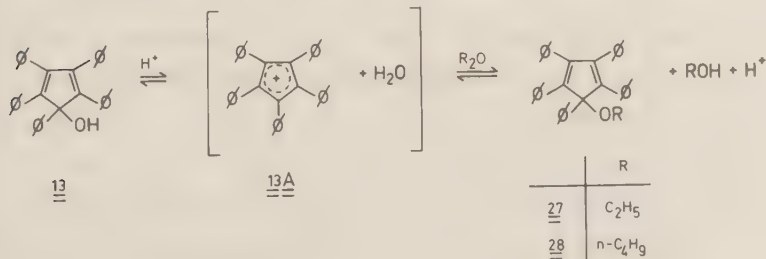
(bzw. Alkyl-) Kationen als

Hydrid-Acceptoren auszu-

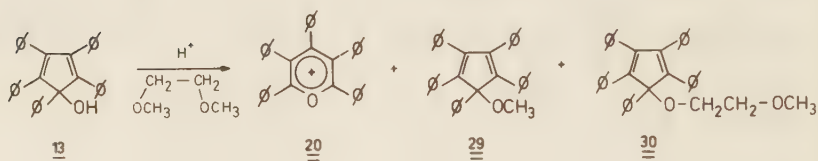
schließen sind. Für die Bildung der Ether-Nebenprodukte läßt sich somit folgender allgemeiner Mechanismus formulieren:



28



Die Disproportionierung des Cyclopentadienols 13 im unsymmetrischen Ether 1,2-Dimethoxyethan liefert (analog zu 27 und 28) die beiden möglichen Veretherungsprodukte 1-Methoxy-pentaphenyl-cyclopentadien-(2,4) 29 ³¹⁾³⁸⁾ und Pentaphenyl-cyclopentadien-(2,4)-1-yl- β -methoxyethylether 30 als Nebenprodukte:

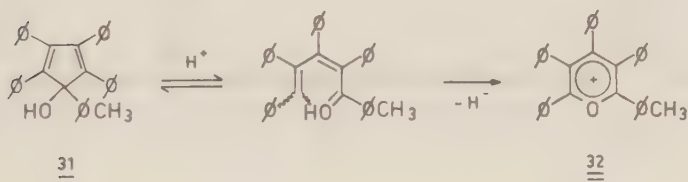


Da die Produktanalyse keinen Hinweis auf die reduzierte Spezies der Disproportionierung ergab, wurde versucht, die Reaktion ¹H-NMR-spektroskopisch zu verfolgen.

Einleitend wurde bereits erwähnt, daß die Bildung des Pyryliumsalzes nahezu unabhängig vom Lösungsmittel ist. Versetzt man eine Lösung von 13 in CD₂Cl₂ mit HBF₄·Et₂O, dann beobachtet man im ¹H-NMR-Spektrum rasche Abnahme des OH-Signals und Veränderungen im Phenyl-Protonen-Bereich. Nach einiger Zeit ist die Lösung tiefgelb gefärbt und fluoresziert im UV-Licht leuchtend gelb (typisch für Pyryliumsalze). Im NMR-Spektrum ist dann ein Singulett bei δ = 5,0 ppm sichtbar, dessen Lage exakt mit der chemischen Verschiebung für das Proton des Pentaphenyl-cyclopentadiens 15 übereinstimmt. Es ist also nicht auszuschließen, daß

das aus 13 in stark saurer Lösung entstandene Cyclopentadienyl-Kation 13A als Hydridionen-Acceptor fungiert, der entstehende Kohlenwasserstoff 15 im weiteren Verlauf der Reaktion jedoch weiter abgebaut wird und somit am Ende der Reaktion nicht mehr aufzufinden ist ⁺⁾ .

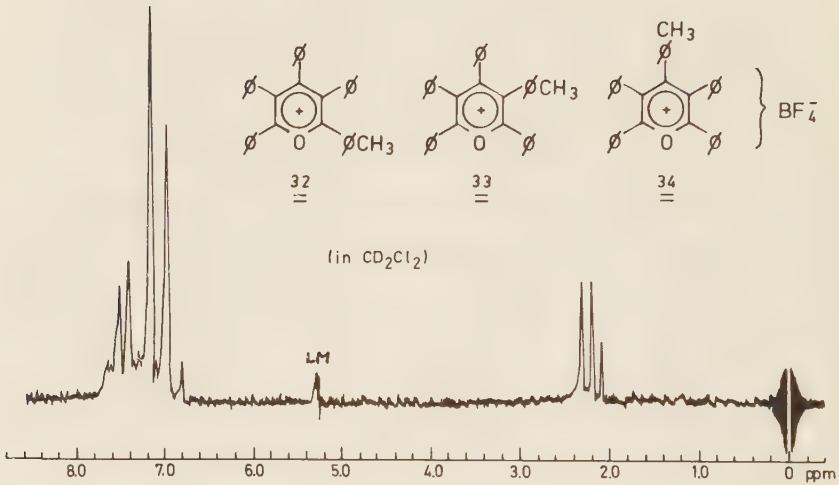
Wenn die Reaktion über ein Pentadienon läuft, so ist für die Umsetzung von 2,3,4,5-Tetraphenyl-1-p-tolyl-cyclopentadien-(2,4)-ol-(1) 31 das Tetraphenyl-2-p-tolyl-pyryliumsalz 32 als einziges Produkt zu erwarten.



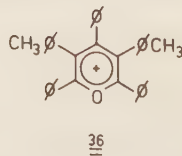
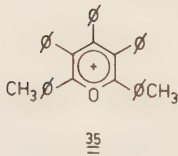
Es wird jedoch ein Gemisch isoliert, das neben 32 auch die isomeren Pyryliumsalze 33 und 34 enthält, wie aus dem ¹H-NMR-Spektrum zu entnehmen ist (s. Abb. 1, S.38): Es sind drei Methyl-Signale bei 2,12, 2,22 und 2,34 ppm (in CD₂Cl₂) zu sehen, die anhand der Spektren unabhängig dargestellter 2-, 3- und 4-p-Tolyl-pyryliumsalze 34-36 zugeordnet werden können:

⁺⁾ Tatsächlich zeigt auch reines 15 in stark saurer etherischer Lösung Umwandlung zu komplexen Substanzgemischen.

Abb. 1: ^1H -NMR-Spektrum des Perylumsalz-Gemischs
32-34



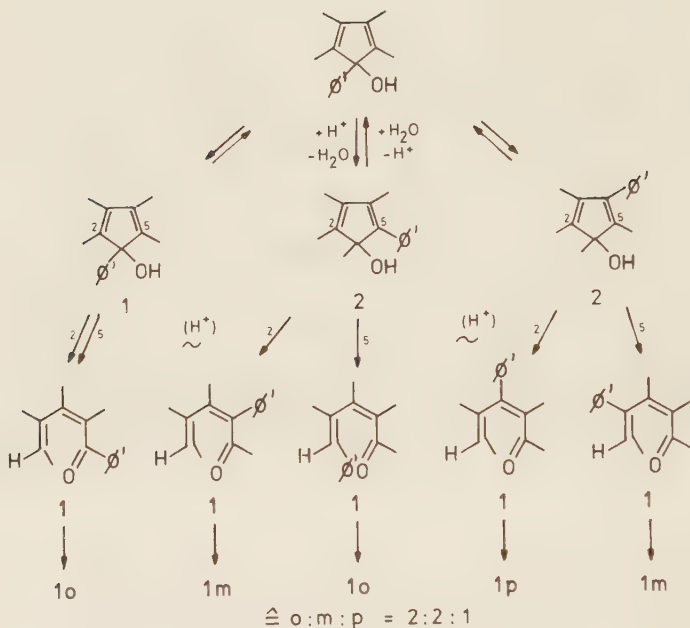
unabh. dargest.	σ_{CH_3} (ppm)	σ_{CH_3} (ppm)	Gemisch
<u>35</u>	2, 33	2, 34	<u>32</u>
<u>36</u>	2, 23	2, 22	<u>33</u>
<u>34</u>	2, 12	2, 12	<u>34</u>



Aus den Signálintensitäten läßt sich ein Mengenverhältnis von ungefähr 2:2:1 (genau: 2,6:2:0,7) entnehmen. Diese Produktverteilung ist im Einklang mit dem angenommenen Mechanismus, wenn man berücksichtigt, daß sich das 1-p-Tolyl-cyclopentadienol 31 in stark saurem Medium über das Cyclopentadienyl-Kation in einem der eigentlichen Reaktion vorgelagerten Gleichgewicht zu einem statistischen 2:2:1-Gemisch isomerisieren kann ⁺⁾ . Die Protonierung des Fünfrings, die den Initialschritt zur Produktbildung darstellt kann mit gleicher Wahrscheinlichkeit in 2- oder 5-Position erfolgen, wobei die unsymmetrisch substituierten Cyclopentadienole zu neuen isomeren Pentadienonen führen (Reaktionsschema 5, S.40):

⁺⁾ Rückisolierung der Carbinol-Fraktion aus einem (unter den angegebenen Bedingungen) partiell umgesetzten Carbinol 31 ergibt eine Äquilibrierung der drei erwarteten Carbinole. Beobachtungen zu ähnlichen Gleichgewichtseinstellungen vgl. 19b).

Reaktionsschema 5

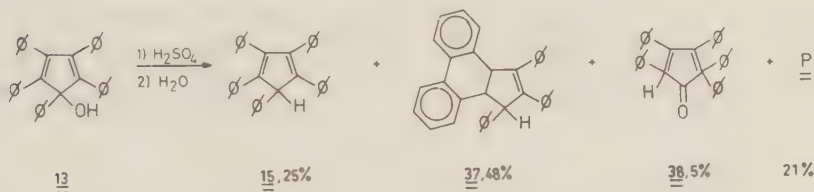


Die durch statistischen Angriff resultierende Produktverteilung von 2:2:1 sollte im Experiment nicht exakt erreicht werden, da sicher nicht alle Substituenten gleiche elektronische Einflüsse ausüben. Die stets zu beobachtende Anreicherung des 2-p-Tolyl-Produkts auf Kosten des 4-p-Tolyl-Produkts ist auf eine später zu erörternde Isomerisierung zurückzuführen +).

+) Vgl. Kapitel 6.1 und 7.

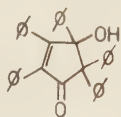
5.2. Vergleich mit analogen, bekannten Reaktionen

Das Verhalten des Pentaphenylcyclopentadienols 13 gegenüber Säuren wurde bereits 1925 von K. Ziegler anhand seiner Umlagerungen in konzentrierter Schwefelsäure untersucht ³²⁾. Beim Verdünnen der Reaktionslösung mit Wasser bildet sich nicht nur das Carbinol 13 zurück, sondern es entstehen zusätzliche Produkte, die 1961 von R. Breslow und H.W. Chang näher untersucht wurden ²⁹⁾:



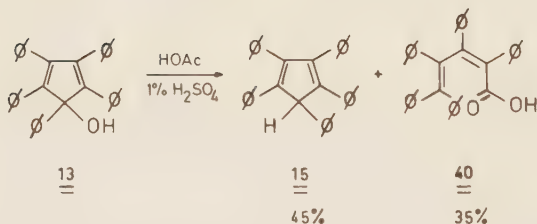
Die dabei isolierten Substanzen 15 und 37 stellen Reduktionsprodukte, das Keton 38 ein Umlagerungsprodukt des Cyclopentadienols 13 dar. Ein viertes Produkt P, von den Autoren als "amorphes, sauerstoffhaltiges Material" beschrieben, fiel in einer Ausbeute von 21 % an und war nicht näher identifizierbar. Die Frage, ob es sich bei dieser Substanz um die oxidierte Stufe einer Disproportionierung des Cyclopentadienols 13 handeln könnte, wurde von C. Dufraisse und Mitarbeitern aufgenommen ³³⁾. An Hand einer ähnlichen Reaktion, die zum erstenmal 1957 von J. Aubry untersucht wurde ³⁴⁾, versuchten die Autoren die Dismutation des Pentaphenylcyclopentadienols 13 in saurer Lösung aufzuklären.

J. Aubry fand, daß 13 beim Kochen in Eisessig (mit 1 % H_2SO_4) zu 45 % in das Pentaphenyl-cyclopentadien 15 und zu 35 % in einen "oxidierten Körper" der Summenformel $C_{35}H_{26}O_2$ (Fp.: 228-230°C) übergeht, dem C. Dufraisse die Struktur des 4-Hydroxy-2,3,4,5,5-pentaphenyl-cyclopenten-(2)-ons-(1) 39 zuschrieb. Allerdings wurde diese Struktur



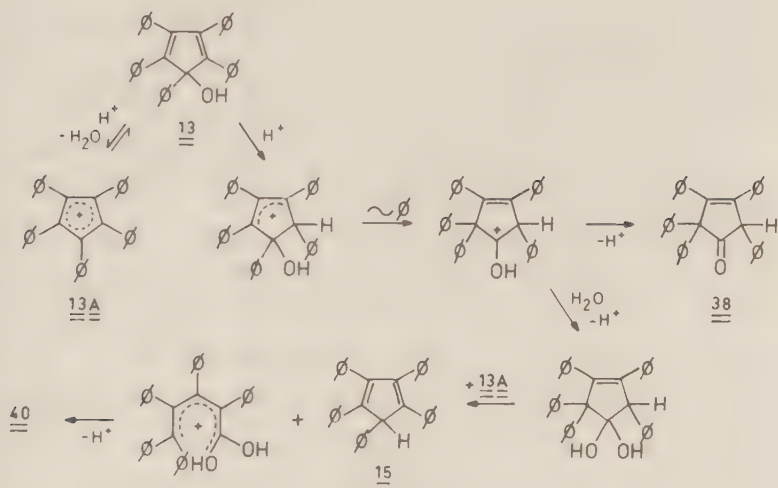
39

später zugunsten einer Dien-carbonsäure 40 korrigiert und folgende Disproportionierungs-Reaktion aufgestellt: ³⁵⁾



Über den Mechanismus der Reaktion machen die Autoren keine Angaben. Um zur Carbonsäure 40 zu gelangen, muß man a) eine Phenyl-Wanderung und b) eine Oxidation durch Hydrid-Übertragung annehmen. Ein denkbares Reaktionsschema dafür ist nachfolgend aufgeführt:

Reaktionsschema 6



Ein Nacharbeiten dieser Reaktion ⁺⁾ ergab überraschend andere Reaktionsprodukte. Erhitzt man das Cyclopentadienol 13 in Eisessig, der 1 % konz. Schwefelsäure enthält, einige Stunden auf 70^oC, so fällt nach einiger Zeit eine gelbe Substanz aus. Verdünnt man nach beendeter Reaktion mit Ether und wäscht die etherische Phase mit Bicarbonat-Lösung, dann geht der Niederschlag mit blaßgelber Farbe in die etherische Phase über. Daraus gewinnt man ein Gemisch, das nach chromatographischer Trennung zwei Hauptprodukte liefert: Pentaphenyl-

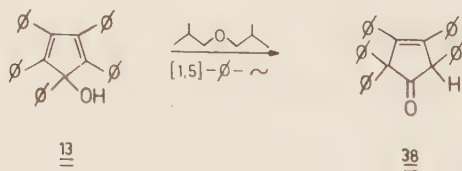
⁺⁾ Die Veröffentlichungen von C. Dufraisse und Mitarbeitern geben keine Arbeitsvorschriften wieder. Ich danke Herrn J.P. Le Roux, Laboratoire de chimie organique structurale, Université de Paris VI, für die Übermittlung experimenteller Einzelheiten.

cyclopentadien 15 (40 %) und 1,2,3,4,5-Pentaphenyl-penten-(2)-dion-(1,5) 17 (35 %), die Pentaphenyl-pyrylium-"pseudobase".

Der während der Reaktion ausgefallene, gelbe Niederschlag erweist sich als Pentaphenyl-pyrylium-hydrogensulfat, was durch Überführung in das Pyridin und die spektralen Befunde bewiesen ist.

Der Verdacht, daß C. Dufraisse das Diketon 17 mit der isomeren Carbonsäure 40 verwechselt haben könnte, bestätigt sich allerdings nicht: Nach Abtrennen des Pyryliumsalzes und Chromatographie des zurückbleibenden Gemisches kann die Carbonsäure 40 tatsächlich isoliert werden. Die geringe Ausbeute von ca. 5 % zeigt jedoch, daß 40 nicht das Hauptprodukt der Oxidation darstellt.

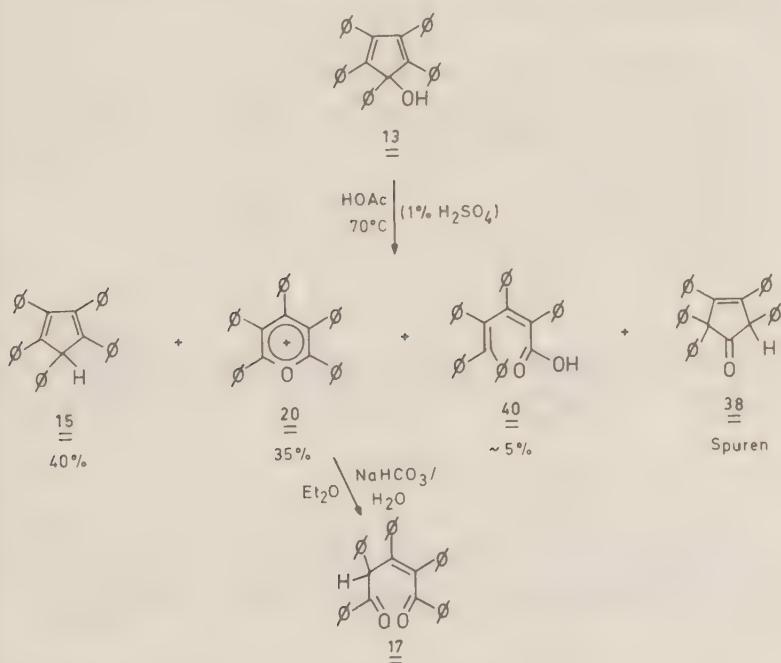
Zusätzlich kann auch das Keton 38 in Spuren isoliert werden, was den hier angenommenen Mechanismus der Bildung von 40 stützt (siehe Reaktionsschema 6, S. 43). Die Identifizierung von 38 erfolgte durch Vergleich des IR-Spektrum mit einer aus 13 unabhängig dargestellten Probe ³⁶⁾:



5.2.1. Diskussion

Es zeigt sich, daß C. Dufraisse die Disproportionierungs-Reaktion des Pentaphenyl-cyclopentadienols 13 in saurem Medium falsch interpretierte. Die Reaktion beruht auf dem gleichen Mechanismus, der bei der von mir aufgefundenen Umsetzung der Cyclopentadienole in Ether/Säure-Gemischen anzunehmen ist. Die Bruttogleichung der Dufraisse'schen Reaktion ist demnach wie folgt zu formulieren:

Reaktionsschema 7

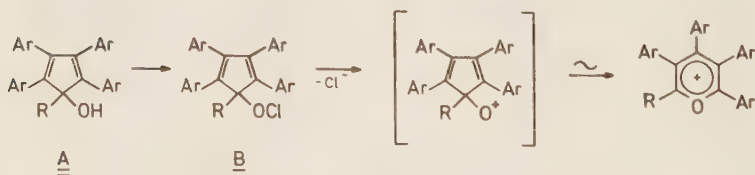


Die Dufrasse-Reaktion eignet sich ebenfalls als neue, allgemeine Methode zur Darstellung von Pentaphenylpyryliumsalz, wenngleich die Ausbeuten auch hier stets unter 50 % bleiben. Durch Variation der zugesetzten Säure (statt H_2SO_4 , konz z.B. 70 % HClO_4) kann man auch direkt zu Salzen mit komplexen Anionen gelangen, die stabiler und besser zu reinigen sind.

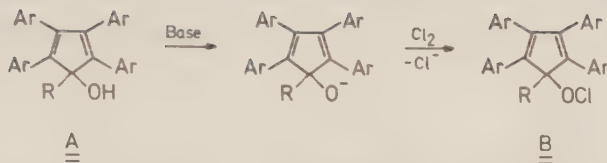
6. Versuche zur Darstellung von Cyclopentadienylhypochloriten

Wie einleitend bereits erwähnt wurde, konnten J.J. Basselier und J.P. Le Roux ein Cyclopentadien-hydroperoxid zum Pyrylium-Ion umlagern ⁹⁾ (s.S.5).

Eine analoge Reaktion sollten die Cyclopentadienylhypochlorite B liefern, die bisher unbekannt sind:



Versuche, derartige Hypohalogenite über die Dienolate der Cyclopentadienole A zu synthetisieren, gelangen nicht:



Reaktionen der Carbinole A mit Basen wie KOH, NaOR und Na-Metall bleiben stets unvollständig, da die Acidität von A zu gering ist ⁺⁾ , oder führen zu unerwünschten Nebenreaktionen und Isomerisierungen ³⁸⁾. Auch eine allgemeine Darstellungsmethode für Hypohalogenite tertiärer, wasserunlöslicher Alkohole im Zweiphasen-System (CCl₄/ H₂O, CaCO₃, Cl₂) ¹⁰⁾ läßt sich nicht auf Cyclopentadienole übertragen.

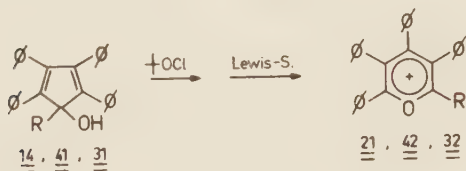
Erfolgreich verläuft dagegen die Umsetzung der Cyclopentadienole mit tert.-Butylhypochlorit, das aus tert.-Butanol und Natriumhypochlorit-Lösung (Bleichlauge) leicht darzustellen ist ³⁹⁾.

6.1. Reaktion arylierter Cyclopentadienole mit tert.-Butylhypochlorit

Läßt man tert.-Butylhypochlorit zu einer gerührten Lösung der 1-Alkyl-cyclopentadienole 14 und 41 bzw. des 1-p-Tolyl-cyclopentadienols 31 in Chloroform zutropfen, so bilden sich in rascher Reaktion Substanzgemische, die

⁺⁾ Die Deprotonierung gelingt nur mit NaH in siedendem Et₂O/Benzol ³¹⁾.

sich durch Behandeln mit Lewis-Säuren in hoher Ausbeute zu den Piryliumsalzen 21, 42 und 32 umwandeln lassen:

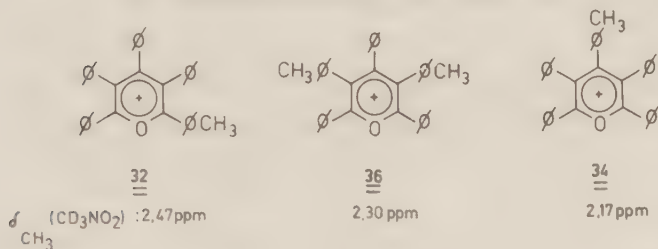


Nr.	R	Ausbeute %
<u>14</u> , <u>21</u>	CH ₃	72
<u>41</u> , <u>42</u>	n-C ₄ H ₉	63
<u>31</u> , <u>32</u>	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	81

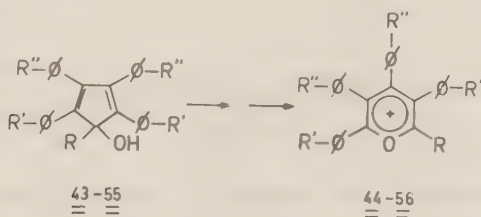
Es entstehen ausschließlich 2-Alkyl-(bzw. 2-Tolyl-) pyryliumsalze; Isomerisierungen oder Nebenreaktionen werden nicht beobachtet.

Die 2- oder ortho-Position der Reste R am Piryliumring ergibt sich aus folgenden Befunden: Man beobachtet starke Tieffeld-Verschiebungen der Resonanzsignale der Alkylgruppen R im 1H -NMR-Spektrum, sowie eine rasche Deprotonierung und das Auftreten der Massenbruchstücke $R-\overset{+}{C}=O$ im Massenspektrum. Das Piryliumsalz 21 ist identisch mit dem bei der Epoxidierung von 14 erhaltenen (s.S.22). Die 2-Position des Tolyrestes in 32 wird zusätzlich durch einen 1H -NMR-Spektrenvergleich mit den unabhängig

dargestellten 3- und 4-p-Tolyl-pyryliumsalzen 34 und 36 sichergestellt +):



Der glatte Reaktionsverlauf läßt zunächst vermuten, daß sich bei dieser Reaktion ein Cyclopentadienylhypochlorit gebildet haben könnte, das in der erwarteten Weise umlagert. Dann wäre ein eleganter Weg gefunden, auch aus unterschiedlich aryl-substituierten Cyclopentadienolen unsymmetrisch substituierte Alkyl-aryl-pyryliumsalze herzustellen:



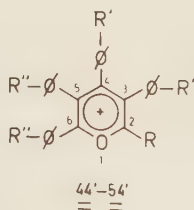
Tatsächlich liefern die Cyclopentadienole 43 - 55 die erwarteten Pyryliumsalze 44-56 in guten Ausbeuten,

+) Siehe auch S. 38: Spektrenvergleich in CD₂Cl₂

allerdings immer im Gemisch mit isomeren Salzen 44'-54' ⁺⁾ , in denen die beiden Arylreste in den Positionen 4 und 6 miteinander vertauscht sind:

Nr. des Dienols	R	R'	R''	Nr. des Pyr.-Salzes	Ausbeute
<u>43</u>	CH ₃	H	p-Cl	<u>44</u> / <u>44'</u>	75 %
<u>45</u>	CH ₃	H	p-CH ₃	<u>46</u> / <u>46'</u>	80 %
<u>47</u>	CH ₃	H	p-OCH ₃	<u>48</u> / <u>48'</u>	78 %
<u>49</u>	n-Bu	H	p-OCH ₃	<u>50</u> / <u>50'</u>	-
<u>51</u>	CH ₃	p-OCH ₃	H	<u>52</u> / <u>52'</u>	81 %
<u>53</u>	CH ₃	p-CH ₃	p-OCH ₃	<u>54</u> / <u>54'</u>	94 %
<u>55</u>	CH ₃	H	++)	<u>56</u> / <u>+</u>	53 %

++) 3,4-Phenanthreno-Derivat

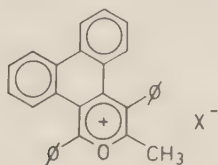
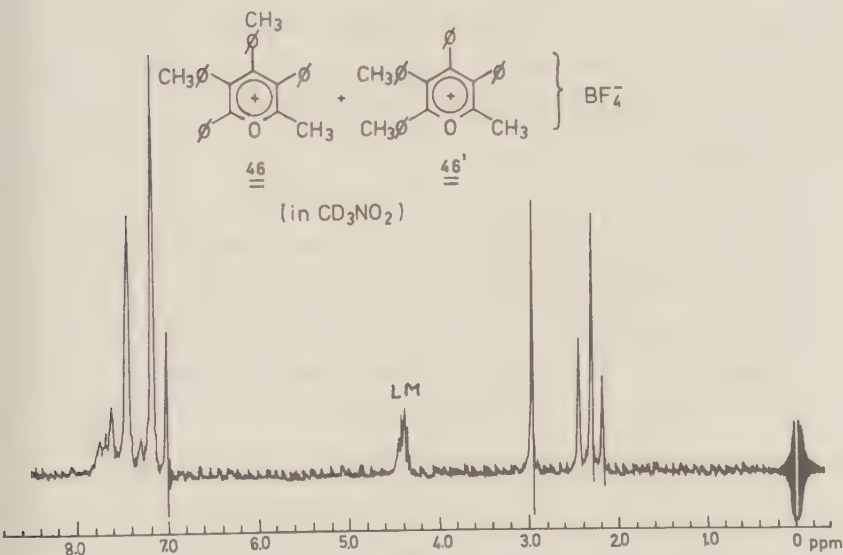


+) Das Phenanthreno-Pyryliumsalz 56 wird isomerisierungsfrei erhalten, was durch relativ hohe und scharfe Schmelzpunkte leicht erkannt werden kann. (s. nebenstehende Abb.)

Dieser Befund läßt sich aus den ^1H -NMR-Spektren und den massenspektrometrischen Daten herleiten:

Für das Perylum-salz-Gemisch $\underline{46}/\underline{46'}$ aus dem Cyclopentadienol $\underline{45}$ beobachtet man z.B. im ^1H -NMR-Spektrum ein scharfes Signal bei 2,95 ppm, das der 2-ständigen Methylgruppe beider Isomere entspricht, die sich strukturell ja sehr ähnlich sind.

Abb. 2: ^1H -NMR-Spektrum des Perylum-salz-Isomergemisches $\underline{46}/\underline{46'}$



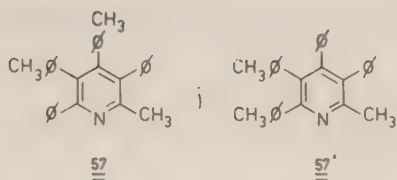
$\underline{56}$ a,b

$\underline{56}$	X^-	Fp.
a	BF_4^-	135 °C
b	SbCl_6^-	168 °C

Ebenso erscheint das Resonanz-Signal der 5-ständigen Tolygruppe für beide Isomere bei 2,27 ppm, so daß ein Singulett mit der Intensität 3H entsteht: Man darf annehmen, daß die 5-Tolyl-Gruppen in 46 und 46' eine sehr ähnliche chemische Umgebung besitzen.

Die Signale bei $\delta = 2,43$ und $2,15$ ppm sind dem 6-Tolylrest von 46' bzw. dem 4-Tolylrest von 46 zuzuordnen, da Tolyl-CH₃-Signale hocharylierter Pyryliumsalze in der Reihenfolge 2-3-4 nach höherem Feld verschoben werden (s.S.38). Die Summe der Intensitäten beider Signale entspricht wieder exakt drei H-Atomen. Das Massenspektrum des Gemischs 46/46' weist die Bruchstücke $m/e = 105$ ($\text{C}^+ = 0$ aus 46) und $m/e = 119$ ($\text{CH}_3\text{-C}^+ = 0$ aus 46') aus.

Das Ausmaß der Isomerisierung ist stets nahe 1:1 (entsprechend 50 % 46 und 50 % 46'), bei verschiedenen Ansätzen jedoch etwas unterschiedlich und hängt offensichtlich von einer Vielzahl von Reaktionsparametern ab. Trotz Variation der Umsetzungs-Bedingungen (Lösungsmittel, Reaktionsdauer, Art der Lewis-Säure) kann eine Isomerisierung nicht verhindert werden. Eine Trennung des Isomerenpaares 46/46' ist weder durch Umkristallisieren noch durch chromatographische Methoden möglich. Auch die Umwandlung des Gemischs in die entsprechenden Pyridine 57 und 57' erlaubt keine Trennung, da auch die isomeren Pyridine einander ebenfalls zu ähnlich sind.



Um diese unerwünschte Isomerisierung evtl. zu verhindern, war eine eingehende Untersuchung des gesamten Reaktionsmechanismus¹ und der durchlaufenen Zwischenstufen vorzunehmen.

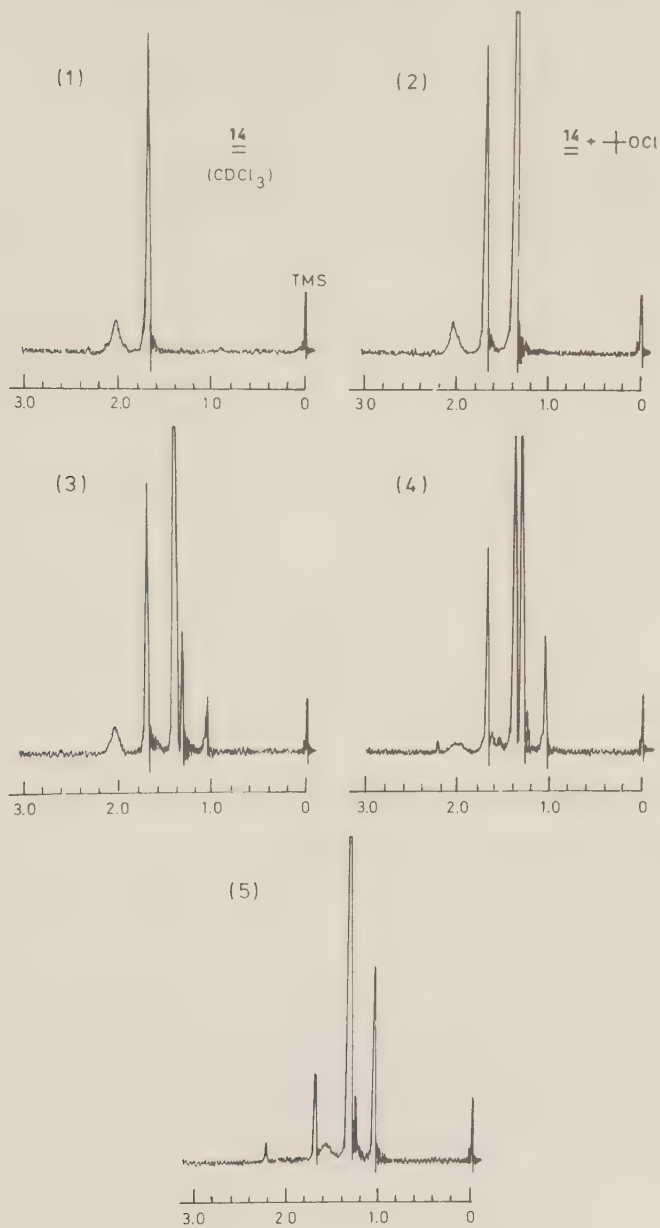
6.2. Zum Mechanismus der Hypohalogenit-Reaktion

Die Reaktion der Cyclopentadienole mit tert.-Butylhypochlorit läßt sich mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie gut verfolgen und soll hier (wegen der besseren Überschaubarkeit der Spektren) am Beispiel des 1-Methyl-tetraphenyl-cyclopentadienols 14 demonstriert werden. Die Reaktion wurde im NMR-Rohr in CDCl_3 durchgeführt und erfordert wegen ihres raschen Ablaufs Messung der Spektren (1)-(7) in zeitlich unmittelbarer Folge (s. Abb. 3)

Die Ausgangssubstanz 14 zeigt ein Methyl-Signal bei 1,68 und ein OH-Signal bei 2,03 ppm (1). Nach Zugabe eines Tropfens tert.-Butylhypochlorit (Signal 1,38 ppm) kann häufig eine Induktionsperiode bis zum Einsetzen der Reaktion beobachtet werden (2). Diese läßt eine basische Autokatalyse der Reaktion durch tert.-Butylat vermuten, was unabhängig bestätigt werden kann: Setzt man dem Reaktionsgemisch Kalium-tert.-butylat in katalytischer Menge zu, dann setzt die Reaktion sofort ein.

Nach Beginn der Reaktion verschwinden die Signale von Ausgangssubstanz und Reagenz rasch zugunsten neuer, scharfer Signale bei 1,31 und 1,05 ppm, s.(3) und (4). Ersteres ist auf Grund eines Vergleichsspektrums tert.-Butanol zuzuordnen. Nach ca. 50 bis 60 % Umsatz kommen weitere Resonanzsignale hinzu. Eines bei 2,20 ppm und ein zweites bei 1,23 ppm, das als Schulter am

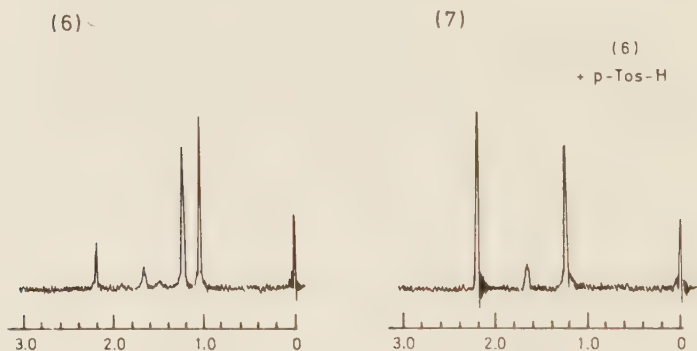
Abb. 3: ^1H -NMR-spektroskopische Verfolgung der
Reaktion von 14 mit $+\text{OCl}$



Signal des tert.-Butanols zu erkennen ist (5).

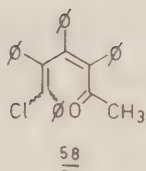
Nachdem die Ausgangssubstanz verbraucht ist (bei NMR-Rohr-Ansätzen von ca. 200 mg Cyclopentadienol nach etwa 5 bis 7 Minuten), wird das Lösungsmittel entfernt und restliches tert.-Butylhypochlorit sowie gebildetes tert.-Butanol i.Vak. abgezogen.

Das zurückbleibende Öl wird erneut in CDCl_3 vermessen (6).

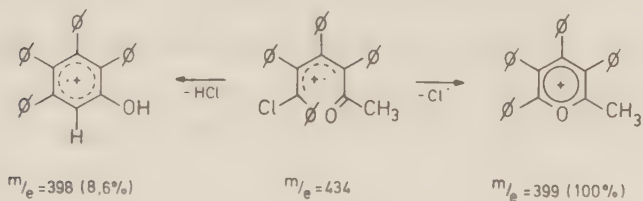


Man erkennt drei scharfe Signale bei 2,20, 1,23 und 1,05 ppm. Letzteres verkleinert sich beim Stehen der Lösung allmählich zugunsten des Signals bei 2,20 ppm. Durch Zugabe katalytischer Mengen Säure (z.B. p-Toluolsulfonsäure) wird diese Umwandlung innerhalb kürzester Zeit vervollständigt (7).

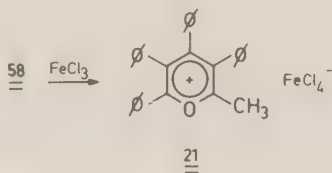
Die chromatographische Trennung eines solchen Gemisches liefert zwei Substanzen, von denen eine eindeutig als 6-Chlor-3,4,5,6-tetraphenyl-hexadien-(3,5)-on-(2) 58 identifiziert werden kann. Für die Struktur 58 sprechen außer dem ^1H -NMR-Spektrum ($\delta_{\text{CH}_3-\text{C}=\text{O}}: 2,20 \text{ ppm}$)



die IR-Absorption bei 1683 cm^{-1} (konjugierte Carboxylgruppe), die Verbrennungsanalyse ($\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{OCl}$, $M=434$) und das Massenspektrum: Dieses ergibt als massenhöchsten und intensivsten Peak $m/e = 399$, was einem Fragment $\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{O}^+$ ($M^+ - {}^{35}\text{Cl}$) entspricht. Die Massen $m/e = 35$ (1,5 %, Cl) und $m/e = 36$ (12,8 %, HCl) weisen auf die leicht erfolgende Abspaltung von Chlor bzw. HCl hin, die zu folgenden Fragmenten führen könnten:



58 läßt sich mit Lewis-Säuren nahezu quantitativ in das Pyryliumsalz 21 überführen:



Diese Reaktion macht eine Z-Konfiguration der α, β -Doppelbindung in 58 wahrscheinlich ⁺⁾ . Eine Entscheidung über die Konfiguration der γ, δ -Doppelbindung sowie der Vorzugskonformation von 58 ist dagegen nicht möglich ⁺⁺⁾ .

Die zweite Substanz, die chromatographisch abgetrennt werden kann, ist relativ instabil: Beim Erhitzen oder auf Zusatz von Lewis-Säuren wandelt sie sich unter HCl-Abspaltung in das Dienon 53 um. Die C-H-Analyse und das Massenspektrum ergeben die Summenformel $C_{30}H_{24}OCl_2$. Die leicht erfolgende Umwandlung zum Dienon 58 wird auch im Massenspektrum deutlich. Als massenhöchster Peak ergibt sich ebenfalls $m/e = 399$ ($M^+ - HCl - Cl$), Base-Peak ist allerdings $m/e = 36$ (100 %, HCl).

Ein Dichlorid kann nicht aus einer Reaktion mit tert.-Butylhypochlorit abgeleitet werden, da dieses formal nur Chlorkationen liefert. Es muß daher einer Additionsreaktion von freiem Chlor mit dem

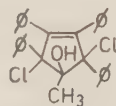
⁺⁾ Nach A. Roedig ⁴⁰⁾ sind nur α, β -Z-konfigurierte Pentadienone zum Pyrylium-Ringschluß befähigt.

⁺⁺⁾ Auch UV-Messungen geben hier keine Hinweise, da der Dienon-Chromophor auf Grund der starken Aryl-Substitution nicht planar sein dürfte.

Cyclopentadienol 14 entstammen +).

Da die Addition von Halogenen an Cyclopentadiene bevorzugt zu 1,4-Addukten, den 3,5-Dihalogen-cyclopenten-(1) führt ⁴¹⁾, ist für das Dichlorid aus dem Cyclopentadienol 14 die Struktur 59 (Enantiomerenpaar) am wahrscheinlichsten.

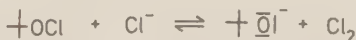
Über die cis- oder trans-Stellung der Chloratome kann zunächst keine Aussage gemacht werden. Die Annahme einer trans-Konfiguration in 59 wird jedoch durch folgende Befunde gestützt:



59

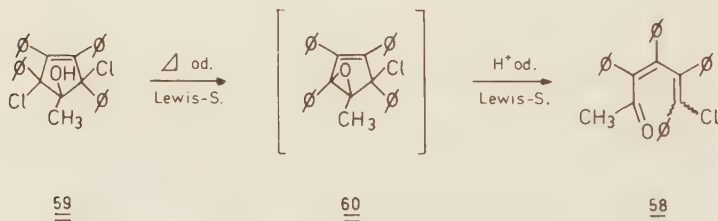
1) Leitet man Chlor in eine Lösung von 14 in CHCl_3 , dann läßt sich nur ein Additionsprodukt isolieren, dessen spektrale Befunde mit denen von 59 identisch sind: Das ^1H -NMR-Spektrum weist ein scharfes CH_3 -Resonanzsignal bei 1,23 ppm sowie ein breites Signal bei 1,6 ppm aus (OH-Resonanz). Das IR-Spektrum enthält keine Carbonyl-Absorption, dafür bei 3500 cm^{-1} eine O-H-Absorption.

+) Freies Chlor ist auch bei Verwendung sehr reinen tert.-Butylhypochlorits nicht auszuschließen, da bereits geringe Mengen Cl^- , die aus dem Lösungsmittel (CHCl_3) oder aus bereits gebildeten, halogenierten Produkten stammen können, aus Hypochloriten Chlor freisetzen:



Bei einer 1,4-cis-Addition hätte man zwei isomere Produkte erwarten können, in denen die OH-Gruppe Z- oder E-ständig zu den Chloratomen steht, und die ^1H -NMR-spektroskopisch unterscheidbar sein müßten.

2) Mit Struktur 59 wird auch die leichte Umwandelbarkeit in das Hexadienon 58 verständlich, die thermisch oder unter dem Einfluß von Lewis-Säuren erfolgt: Da in 59 immer ein Cl-Atom trans-ständig zur OH-Funktion steht, kann durch intramolekulare S_{N} -Reaktion ein Chloroepoxid 60 gebildet werden, das unter den Reaktionsbedingungen allerdings sofort in das stabile Keton 58 umlagert:



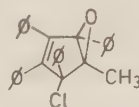
Der Versuch, das Chloroepoxid 60 aus dem Dichlorid 59 durch Einwirkung von Basen (Na_2CO_3 in $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$) herzustellen, gelingt nicht: Es entsteht ein komplexes, tiefgefärbtes Reaktionsgemisch, das aus Folgereaktionen des Epoxids 60 oder des Dienons 58 mit OH^- -Ionen resultieren kann.

Wie die ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktion von 14 mit tert.-Butylhypochlorit ergab, entsteht

noch eine dritte Substanz, der das NMR-Signal bei 1,05 ppm zukommt. Sie ist nicht isolierbar, da sie offensichtlich bei der Chromatographie auf Kieselgel vollständig in das Keton 58 umgewandelt wird (vgl. S.56).

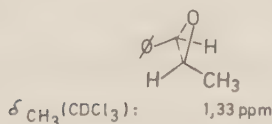
Eine Strukturanalyse ist somit nicht möglich, einige Befunde sprechen jedoch dafür, daß es sich bei dieser Substanz um ein Chloroepoxid 61 handelt:

Auffallend ist die starke Hochfeld-Verschiebung der CH_3 -Resonanz im ^1H -NMR-Spektrum (1,05 ppm). Diese Verschiebungen werden auch bei anderen methyl-

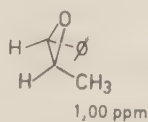


61

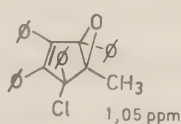
substituierten Epoxiden beobachtet, die einen Arylrest als cis-ständigen Nachbarn haben. Ein Vergleich mit den beiden isomeren Epoxy-styrolen 62 und 63 macht das deutlich ⁴²⁾:



62



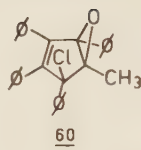
63



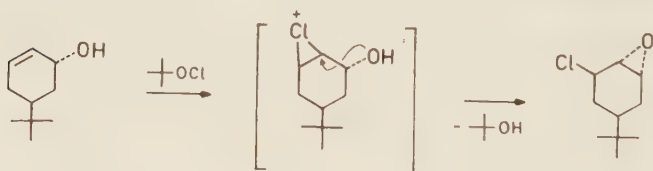
61

Der starke Anisotropie-Effekt des benachbarten Phenylrestes macht zugleich wahrscheinlich, daß eher das Chloroepoxid 61 und nicht das isomere

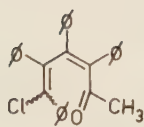
Epoxid 60 vorliegt, in dem die CH_3 -Gruppe von zwei Phenylresten flankiert wird: In diesem Fall würde man für die Methylgruppe ein noch stärker hochfeldverschobenes Resonanzsignal erwarten (<1 ppm).



2) Wie B. Ganem 1969 zeigen konnte, führt die Umsetzung von tert.-Butylhypochlorit mit cyclischen Allyl-Alkoholen, die eine entsprechend günstige Konformation besitzen, zu einer stereospezifischen Synthese von trans- α -Chloro-epoxiden unter Nachbargruppen-Beteiligung der OH-Funktion ⁴³):



Einen ähnlichen Reaktionsverlauf könnte man auch bei Cyclopentadienolen erwarten, die (formal) ebenfalls Allyl-Alkohole darstellen. Allerdings erfolgt hier eine Addition von Cl^+ (aus tert.-Butylhypochlorit) bevorzugt in der 1,4-Position: Umsetzungen von Cyclopentadienen mit tert.-Butylhypochlorit in nucleophilen Lösungsmitteln führen nahezu quantitativ zu

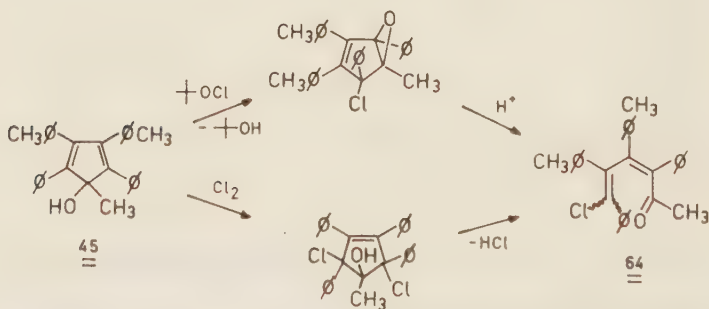


58

ketonische Substanzen vom Typ 58 resultieren, die einheitlich sind, gleichgültig, ob sie sich aus einem Epoxid 61 oder dem Dihalogenid 59 ableiten.

Setzt man das 3,4-Di-p-tolyl-cyclopentadienol 45 mit tert.-Butylhypochlorit um, dann bestätigt sich dieses: Nach der Chromatographie des Reaktionsgemisches kann nur ein Hexadienon 64 isoliert werden, das die beiden p-Tolyl-Reste in den nach dem angenommenen Mechanismus erwarteten Positionen trägt.

Reaktionsschema 8

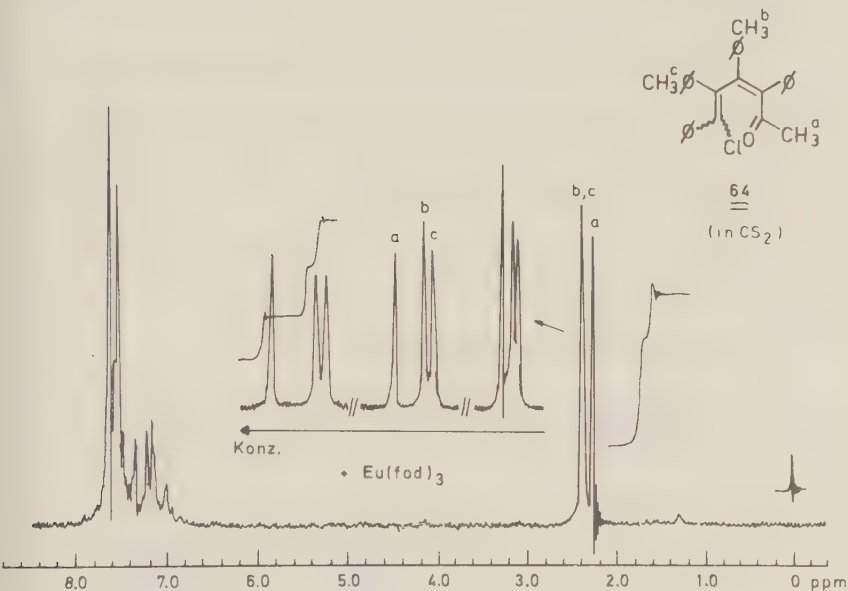


Wie zu erwarten war, sind die drei Methylgruppen-Signale im ^1H -NMR-Spektrum nicht aufgetrennt, sondern zeigen ein verbreitertes Signal mit der Intensität 9H bei 2,20 ppm (in CDCl_3). In CS_2 spalten die Signale in ein scharfes Singulett bei 2,25 ppm (3H) und

ein breites Signal bei 2,35 ppm (6H) auf.

Mit Hilfe paramagnetischer Verschiebungs-Reagenzien kann man die Signale jedoch trennen, wobei die der Carbonyl-Gruppe benachbarte Methylgruppe erwartungsgemäß am stärksten nach tiefem Feld verschoben wird:

Abb. 4:



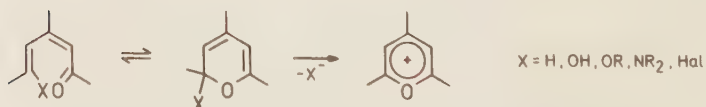
Dieses einheitliche Hexadienon 64 liefert nach 24-stündigem Kochen mit Lewis-Säuren in CS_2/Et_2O zwar ein gut kristallines Pyryliumsalz, das jedoch nicht isomerisierungsfrei ist: Das NMR-Spektrum weist wieder drei Signale für die p-Tolyl- CH_3 -Gruppen aus und ist identisch mit dem Gemischspektrum 46/46' (s.S.51).

Eine Isomerisierung durch Vertauschen der 4- und 6-ständigen Aryl-Reste findet also erst in der letzten Stufe der Reaktionskette statt. Dieses Resultat ist umso überraschender, als bei allen bisher bekannten Pyryliumsalz-Synthesen, die über Ringschluß-Reaktionen von Pentadienon-Systemen ablaufen, derartige Isomerisierungen noch nie beobachtet wurden.

Möglicherweise handelt es sich um einen Effekt, den nur hocharylierte Pentadienone zeigen. Da unsymmetrisch substituierte Polyaryl-pyryliumsalze bisher noch nicht dargestellt wurden, kann eine derartige Isomerisierung auch immer unbemerkt geblieben sein.

7. Zur Pyryliumsalz-Isomerisierung

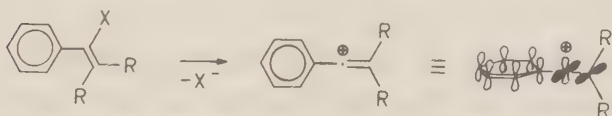
Für die Bildung von Pyryliumsalzen aus Pentadienonen wird im allgemeinen ein Mechanismus bevorzugt, der ein 2H-Pyran-Derivat als Zwischenstufe einschließt: Cis-Pentadienone ⁺⁾ stehen im Gleichgewicht mit 2H-Pyranen, die als eigentliche Vorstufe von Pyrylium-Ionen anzusehen sind:



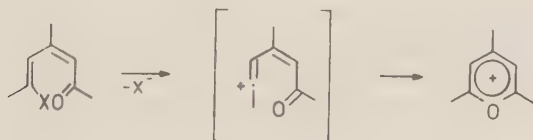
⁺⁾ Das Praefix "cis" bezieht sich nur auf die α, β -Doppelbindung der Pentadienone.

A. Roedig sieht diese Interpretation für die von ihm untersuchten Systeme als bewiesen an ⁴⁰⁾. Die Gleichgewichtslage zwischen Dienon und Pyran ist allerdings stark substituitionsabhängig. In vielen Fällen, in denen konjugationsfähige Substituenten die Enden des π -Systems besetzen, ist das Gleichgewicht ganz zugunsten des Dienons verschoben ⁴⁵⁾. Auch sterische Einflüsse dürften die Cyclisierung zum Pyran beeinflussen und damit die Gleichgewichtslage verändern:

Es ist keineswegs gesichert, ob das Pyran stets die unmittelbare Vorstufe des Perylum-Ions darstellen muß, zumal aus Arylvinyl-Verbindungen mit geeigneten Abgangsgruppen X unter Solvolyse-Bedingungen auch stabilisierte Vinyl-Kationen resultieren können ⁴⁶⁾:



Die Möglichkeit für die intermediäre Bildung von Vinyl-Kationen wird für Perylumsalz-Synthesen aus Pentadienonen ebenfalls - wenn auch seltener - diskutiert ⁴⁷⁾:

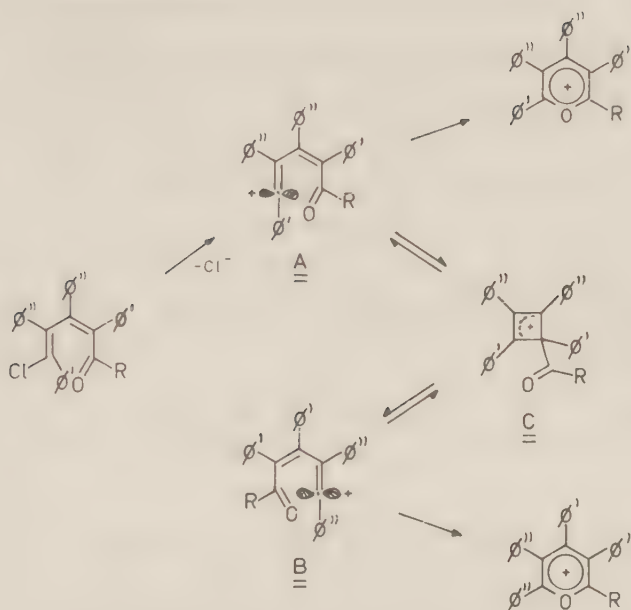


Während der Reaktionsweg über das Pyran die zuvor beschriebene (s.S.65) Isomerisierung bei der Synthese von Piryliumsalz aus dem Pentadienon 64 nicht erklären kann, bietet sich über intermediär gebildete Vinylkationen eine plausible Deutung an:

Man darf annehmen, daß die vierfache Aryl-Substitution des Pentadienons eine erhebliche Verdrillung des Dienon-Systems verursachen wird. Eine verdrillte Konformation könnte allerdings in einem intermediär postulierten Vinyl-Kation A eine Wechselwirkung zwischen dem kationischen Zentrum an C-5 und dem p-Orbital an C-2 und damit die Bildung eines Cyclobutenylium-Ions C (d.h. eines Homocyclopropenylium-Ions ⁴⁸) zur Folge haben. Die Ringöffnung eines derartigen Kations führt dann zu zwei verschiedenen Vinylkationen, wenn die Positionen C-3 und C-4 anders als C-2 und C-5 substituiert sind, d.h. die Vinylkationen A und B könnten über ein Homocyclopropenylium-Ion miteinander im Gleichgewicht stehen:

Die zur Piryliumion-Bildung erforderliche Cyclisierung über den Carbonyl-Sauerstoff führt dann von A und B zu unterschiedlichen Endprodukten.

Reaktionsschema 9



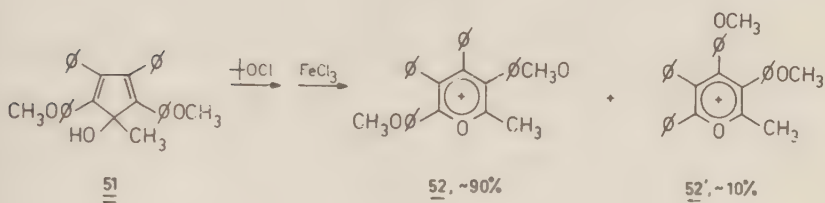
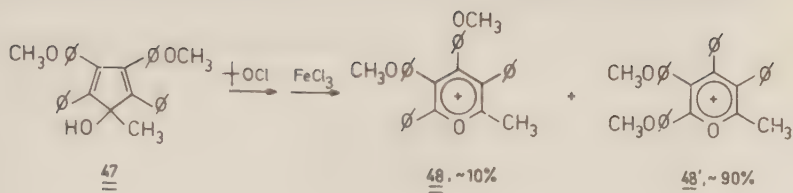
Diese Annahmen erklären zwanglos die beobachteten Isomerisierungen und die erhaltenen Substitutionsmuster der synthetisierten Pyryliumsalze ⁺).

⁺) Homocyclopropenylkationen vom Typ **C** werden auch von G. Maier und W. Sauer beschrieben ^{49a,b}). Ein aus Tri-tert.-butyl-cyclobutadien und Säurechloriden gebildetes Chloro-cyclobuten ist thermisch instabil und wandelt sich leicht in gelbe, harzige Produkte um, deren Eigenschaften jedoch nicht näher untersucht wurden ^{49b}): Die Bildung von Pyryliumionen über Cyclobutenylium-Zwischenstufen ist m.E. hierbei nicht auszuschließen.

Falls ein Gleichgewicht zwischen A und B vorliegt, müßte sich seine Lage und damit das Isomerenverhältnis durch geeignete Substituentenwahl beeinflussen lassen. So sollte z.B. ein Substitutionsmuster mit $\phi' = \text{C}_6\text{H}_5$ und $\phi'' = p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$ das Gleichgewicht auf die Seite des Carbeniumions B verschieben, da hier die positive Ladung durch den Anisylrest besser stabilisiert wäre. Dagegen sollte ein Substitutionsmuster $\phi' = p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$ und $\phi'' = \text{C}_6\text{H}_5$ das Vinylkation A bevorzugen.

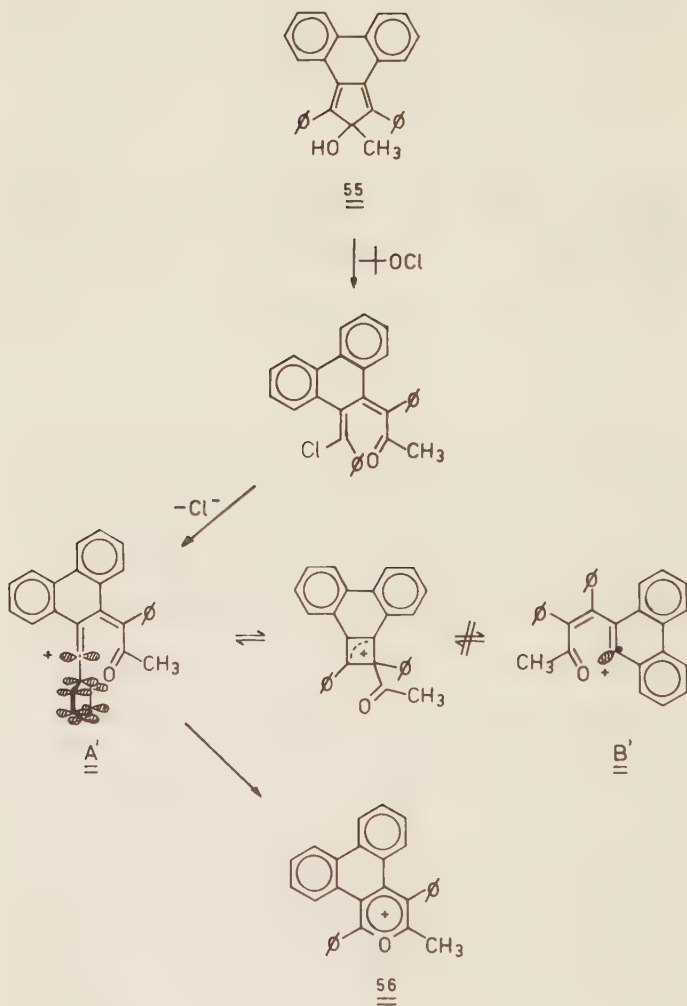
Die nach diesen Annahmen erwarteten Änderungen in der Isomerenverteilung werden tatsächlich beobachtet:

Aus den Cyclopentadienolen 47 und 51 entstehen Pyryliumsalzgemische 48/48' und 52/52', die so überwiegend mit den jeweils bevorzugten Pyryliumsalzen 48' und 52 angereichert sind, daß sich diese durch mehrfaches Umkristallisieren in Reinform isolieren lassen.



Mit dem angenommenen Isomerisierungs-Mechanismus gut in Einklang zu bringen ist auch die Tatsache, daß ausgehend vom Phenanthreno-cyclopentadienol 55 ein einheitliches Pyryliumsalz 56 entsteht (s. Anm. S.50). Von den beiden nach folgendem Schema möglichen Vinylkationen A' und B' sollte allein A' gebildet werden: In B' kann das kationische Zentrum nicht durch den ankondensierten Phenanthreno-Rest stabilisiert werden, da sich dieser nicht senkrecht zum Dienon-System einstellen kann. Auch ist eine Umhybridisierung an C-5 zum sp -Hybridzustand mit einem "leeren" p -Orbital durch die fixierte Geometrie des Phenanthreno-Rests verhindert (S. Reaktionsschema 10, S.72)

Reaktionsschema 10



Über die ^1H -NMR-Spektren der Reinsubstanzen 48' und 52 ist nun auch eine eindeutige Zuordnung der Signale der zuvor diskutierten Gemischspektren möglich:

Nr.	X ⁻	Fp.	2-CH ₃	3-An ⁺)	4-An ⁺)	5-An ⁺)	6-An ⁺)
<u>48'</u>	BF ₄ ⁻	216°C	2,91	-	-	3,80	3,95
<u>52</u>	BF ₄ ⁻	190°C	2,95	3,93	-	-	3,93
<u>48</u>	BF ₄ ⁻	-	2,91	-	3,71	3,80	-
<u>52'</u>	BF ₄ ⁻	-	2,95	3,87	3,73	-	-

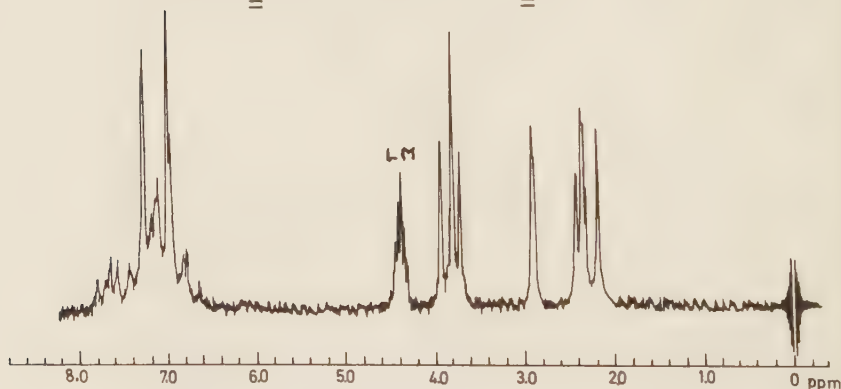
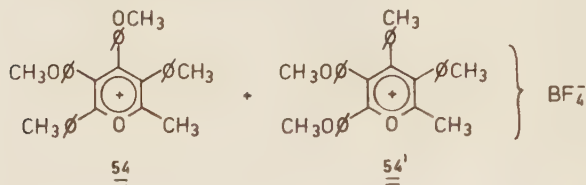
+) An = p-Anisyl

Anhand des Gemisches 48/48' (s. Tabelle) bestätigt sich die Interpretation des Spektrums der analog substituierten Toly1-pyryliumsalze 46 und 46' (s.S.51): Der 5-ständige Arylrest hat in beiden Isomeren gleiche Signallage, da die chemische Umgebung in beiden Fällen sehr ähnlich ist. Die Gemischspektren besitzen somit nur drei Signale für die Toly1- bzw. Anisyl-Gruppen.

Anders verhält es sich dagegen bei dem Isomerenpaar 52/52', dessen NMR-Spektrum wie erwartet vier Methoxygruppen-Signale aufweist. Hier hat der 3-ständige Anisylrest nach einer Vertauschung der Aryle an C-4 und C-6 zwar noch die gleiche Position am Ring, jedoch unterschiedliche Nachbarreste in beiden Isomeren (CH₃ und C₆H₅ in 52, CH₃ und p-CH₃O-C₆H₄ in 52'). Sehr ein-

drucksvoll wird diese besondere Art der Signalaufspaltung am Spektrum des Isomerenmischs 54/54' wiedergegeben:

Abb.5: ^1H -NMR-Spektrum des Piryliumsalz-Isomerenmischs 54/54'



8. Zusammenfassung

1) An zwei Beispielen konnte gezeigt werden, daß Piryliumsalze durch Ringerweiterung von Furanen zugänglich sind: Aus Tetraphenylfuran und Diphenylbenzofuran 7 konnten über die Dichlorcarben-Addukte die bisher unbekannten 3-Chlor-piryliumsalze 4 und 8 dargestellt werden, deren Ausbeuten (22 bzw. 10 %) allerdings sehr niedrig ausfielen.

Versuche mit anderen Furanen, die weniger stark substituiert sind, sowie der Einsatz reaktiverer Carbene führen zu keinem positiven Ergebnis, da unerwünschte Nebenreaktionen eintreten.

Die Methode läßt sich somit nicht verallgemeinern und kann nur als unbefriedigender Syntheseweg für polyarylierte 3-Chlorpyryliumsalze angesehen werden, die auf anderen Wegen allerdings nur schwer herzustellen sind.

2) Die Methode, Epoxycyclopentadiene, -dienole und -dienone in Pyryliumsalze umzulagern, erweist sich als ungeeignet. Es läßt sich zwar zeigen, daß die Epoxidierung von Cyclopentadien-Derivaten direkt zu Pyryliumsalz-Vorstufen führt, doch sind die Ausbeuten zu gering, als daß diese Methode für präparative Zwecke empfohlen werden könnte.

Die Alkylierung des Epoxy-cyclopentenons 22 führt nicht, wie erhofft, zum 3-Alkoxy-pyryliumsalz 26, sondern stets nur zu dem auch auf anderem Weg leicht zugänglichen 2-Alkoxy-pyryliumsalz 23.

3) Mit der sauren Disproportionierung des Pentaphenylcyclopentadienols 13 in Ethern oder Eisessig konnte eine neue, alternative Methode zur Darstellung von Pentaaryl-pyryliumsalzen gefunden werden. Voraussetzung ist allerdings, daß alle Arylreste gleichartig sind, da sonst Isomerengemische entstehen. Die Ausbeute beträgt max. 50 %.

Die Untersuchung der Disproportionierung ergab, daß C. Dufraisse bereits 1963 die gleiche Reaktion beschrieb ³⁵⁾, das gebildete Perylumsalz jedoch nicht erkannte und die anderen Produkte z.T. falsch interpretiert hatte.

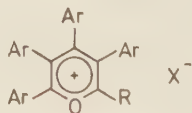
Die Veröffentlichung von C. Dufraisse, die noch bis 1974 zitiert wird, ist dahingehend zu korrigieren, daß die Dismutation von Pentaphenyl-cyclopentadienol 13 in Eisessig/H₂SO₄ nicht nur die Carbonsäure 40, sondern das Pentaphenyl-perylumsalz 20 als Hauptprodukt liefert.

4) Die Reaktion von Cyclopentadienolen mit tert.-Butylhypochlorit führt zu δ -Chlor-pentadienonen, die sich in guten Ausbeuten (53 bis 94 %) zu Perylumsalzen nebenstehenden Typs umwandeln

lassen. Die Forderung nach Gleichartigkeit der vier Arylreste muß gestellt werden, um unerwünschte Isomerisierungen zu ver-

hindern:

Es konnte gezeigt werden, daß die Umwandlung ungleich tetra-arylierter



Ar = beliebige, gleichartige Arylreste
R = beliebiger Rest, der durch Grignard-Reaktion geknüpft werden kann

δ -Chlor-pentadienone in Perylumsalze zu einer Vertauschung der 4- und 6-ständigen Arylreste führt. Diese Beobachtung ist bisher noch nie gemacht worden und sollte bei allen Präparationen unsymme-

trisch polyarylierter Pyryliumsalze aus den entsprechenden Pentadienonen (also auch bei allen herkömmlichen Mehrkomponenten-Synthesen) stets in Betracht gezogen werden.

Der von mir angenommene und durch eindeutige Befunde gestützte Isomerisierungsmechanismus macht es erforderlich, die von A. Roedig vertretene Meinung, unmittelbare Pyryliumsalz-Vorstufen bei Ringschlußreaktionen von Pentadienon-Derivaten seien stets α -Pyrane, zu revidieren: zumindest bei tetra-arylierten Pentadienonen ist die Ringschlußreaktion über ein intermediär auftretendes, durch Arylreste stabilisiertes, offenkettiges Vinylkation zu formulieren, da man sonst keine Isomerisierung beobachten dürfte.

5) Alle in dieser Arbeit beschriebenen neuartigen Pyryliumsalz-Synthesen sind letztlich keine direkten Ringerweiterungs-Reaktionen von fünfgliedrigen Ring-systemen. Als unmittelbare Vorstufen der Pyrylium-Ionen konnten bei den hier untersuchten Systemen stets offenkettige C_5 -Einheiten nachgewiesen oder indirekt erschlossen werden.

Experimenteller Teil

=====

1. Vorbemerkungen

Schmelzpunkte

wurden mit dem Heizmikroskop der Fa. Reichert, Wien bestimmt und sind nicht korrigiert.

Verbrennungsanalysen

wurden in der analytischen Abteilung des Fachbereichs Chemie der Universität Marburg, Dr. P.V. Rinze und R. Pfeiffer, ausgeführt.

Präparative schichtchromatographische Trennungen wurden auf mit Kieselgel der Fa. Merck, Darmstadt, Typ 60 PF₂₅₄, beschichteten Glasplatten durchgeführt. Schichtdicke: 1 mm, 250 mg Substanz/Platte, Fließmittel: Benzol.

Zur Aufnahme der Spektren dienten folgende Geräte:

Massenspektren

Atlas CH-4, CH-7 und 711

IR-Spektren

Perkin-Elmer 157 und 457.

¹H-NMR-Spektren

Varian T-60, EM-360 und XL-100.

(NMR-Daten sind als δ -Werte in ppm angegeben,
 δ = 0 für TMS als internen Standard)

Elektronen-Spektren

Beckman Acta III.

2. Reaktionen mit 2-Oxabicyclohexenen

2.1. Ausgangssubstanzen

Die benötigten Furane werden nach Literaturvorschriften dargestellt:

- 2,5-Dimethylfuran durch Destillation von Hexandion-(2,5) über saurem Ionenaustauscher ⁵⁰⁾,
- 2,5-Diphenylfuran aus trans-Dibenzoylthylen durch Kochen in Eisessig/HCl, konz./SnCl₂ ⁵¹⁾,
- Tetraphenylfuran aus Benzoin durch Kochen in Xylol mit p-Toluolsulfonsäure unter azeotroper Entfernung des Reaktionswassers ⁵²⁾,
- Diphenylbenzofuran ausgehend von Desylbromid über das α -Phenoxy-desoxybenzoin und dessen Cyclisierung in Poly-phosphorsäure ⁵³⁾.

2.2. Addition von Dichlorcarben an Furane nach Makosza ¹³⁾: Allgemeine Arbeitsvorschrift

In einem Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler wird eine Lösung von 10-25 mmol Furan und 1-5 % (bezogen auf die Furanmenge) des Phasentransfer-Katalysators "TEBA" in 25-50 ml alkoholfreiem Chloroform mit etwa der halben Volumenmenge 50 proz. wässr. Natronlauge unterschichtet, auf dem Wasserbad auf 40°C erwärmt und 5 bis 8 Stunden kräftig durchgerührt. Die anfangs farblose Mischung verfärbt sich zunehmend und ist gegen Ende der Reaktion braunschwarz. Man verdünnt mit viel Wasser, rührt noch einige Zeit und trennt dann im Scheidetrichter die (jetzt unten befindliche) tiefgefärbte Chloroform-Phase ab. Die an der Phasengrenze haftenden braunschwarzen Flocken läßt man unberücksichtigt. Die Chloroform-Phase wird mit Wasser neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und i.Vak. eingedampft.

Bei allen Furanen bleibt ein zähes oder erstarrtes Öl zurück, aus dem sich nur im Falle des Tetraphenylfurans durch Dünnschicht-Chromatographie ein Folgeprodukt des 2-Oxabicyclohexens, das 4,5-Dichlor-1,2,3,5-tetraphenylpentadien-(2,4)-on-(1) $\frac{3}{2}$ in einer Ausbeute von 24 % isolieren läßt. Fp.: 130°C (EtOH, blaßgelbe Krist.)

$C_{29}H_{20}Cl_2O$	Ber.	C	76,49	H	4,43	Cl	15,57
$M = 455,39$	Gef.	C	76,44	H	4,44	Cl	15,9 +)

+) gravimetrisch als AgCl

MS: $m/e = 454 (M^+, 2 \%), 419 (M^+ - ^{35}Cl, 100 \%)$
 IR(KBr): 1660 cm^{-1} (C=O, konj.)
 NMR($CDCl_3$): 6,8-7,5 ppm (m, 18H)
 7,6-8,0 ppm (m, 2H)

2.3. Darstellung von 3-Chlor-2,4,5,6-tetraphenylpyrylium-fluoroborat 4

a) aus dem Reaktionsgemisch der Dichlorcarben-Addition: 5g des Reaktionsgemischs der Makosza-Reaktion mit Tetraphenylfuran wird in 50 ml trockenem 1,2-Dimethoxyethan gelöst, 3g frisch destilliertes BF_3 -Etherat hinzugefügt und 3 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach ca. 1/2 Stunde beginnt die Pyryliumsalz-Abscheidung. Man läßt abkühlen, vervollständigt die Fällung durch Zugabe des doppelten Volumen Ethers und stellt über Nacht in den Kühlschrank. Der hellgelbe Niederschlag wird abgesaugt, mit Ether gewaschen, aus Methylenchlorid/Ether umgefällt und getrocknet. Ausbeute: 1,3 g (22 %, bezogen auf die eingesetzte Menge Furan), Fp.: 218-220°C.

$C_{29}H_{20}ClO^+BF_4^-$	Ber.	C	68,74	H	3,98	Cl	7,0
$M = 506,73$	Gef.	C	68,67	H	3,89	Cl	7,5+)

+) gravimetrisch als AgCl

MS: $m/e = 438$ ($M^+_{\text{Kation}} + {}^{19}\text{F}$, 8 %) 419 (M^+_{Kation} , 10 %)
 403 ($M^+_{\text{Kation}} - {}^{16}\text{O}$, 100 %)

IR(KBr): 1060 cm^{-1} (BF_4^-)

NMR(CD_2Cl_2): 6,8-8,3 ppm (m)

UV(Dichlorethan): 419 nm (16500), 303nm (15800),
 242nm (17000).

b) aus dem Pentadienon 3:

50mg 3 und 21 mg FeCl_3 (wasserfrei) werden in 10 ml $\text{CS}_2/\text{Et}_2\text{O}$ (1:1) 24 Stunden am Rückfluß gekocht. Man läßt abkühlen, verdünnt mit Ether und saugt den dunkelgelben Niederschlag ab. Durch Lösen in heißem Eisessig und Eintropfen der Lösung in wäßrige HBF_4 (32 %) wird das Fluoroborat rein ausgefällt.

Ausbeute: 49 mg (88 %)

2.3.1. Darstellung von 3-Chlor-2,4,5,6-tetraphenylpyridin 6

1,0g Pyryliumsalz 4 und 1,5 g Ammoniumacetat werden in 15 ml Eisessig gekocht, bis die gelbe Farbe des Pyryliumsalzes vollständig verschwunden ist (ca. 2 Std.). Die noch heiße Lösung wird auf eine Eis/ HCl (konz.)-Mischung gegossen, der weiße Niederschlag abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert, Ausbeute: 0,47g (50 %),
 Fp.: $203-205^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{ClN}$	Ber.	C	83,34	H	4,82	N	3,35	Cl	8,48
$M = 417,94$	Gef.	C	83,02	H	4,82	N	3,59	Cl	8,6 +)

+) gravimetrisch als AgCl

MS: $m/e = 417$ (M^+ , 100 %) 382 ($M^+ - {}^{35}\text{Cl}$, 10 %)

IR(KBr): $1540-1360\text{ cm}^{-1}$ (fünf etwa äquidistante scharfe Banden)

NMR(CDCl₃): 6,8-8,2 ppm (m)

UV(EtOH): 283 nm (11300)

2.4. Darstellung von 3-Chlor-2,4-diphenyl-1-benzopyrylium-fluoroborat 8

3,0g des Reaktionsgemischs der Makosza-Reaktion mit Diphenylbenzofuran werden in 50 ml CS₂/Et₂O (1:1) gelöst, 1,5g FeCl₃ (wasserfrei) hinzugegeben und 15 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen scheidet sich das Benzopyrylium-tetrachloroferrat in gelben Nadeln ab, die nach Abtrennung und Waschen mit Ether analysenrein sind. Ausbeute: 0,44g (ca. 10 %), Fp.: 142°C.

C ₂₁ H ₁₄ ClO ⁺ FeCl ₄ ⁻	Ber.	C	48,93	H	2,74
M = 515,45	Gef.	C	49,60	H	2,78

Zur Aufnahme der Spektren wird das Fluoroborat von 8 durch 20stündiges Kochen mit BF₃-Etherat in Dimethoxyethan hergestellt. Die Ausbeute ist dabei allerdings noch geringer (<5 %). Fp. 210°C.

MS: $m/e = 317$ (M⁺, 100 %) 281 (M⁺-HCl, 31 %)

IR(KBr): 1060 cm⁻¹ (BF₄⁻)

NMR(CD₂Cl₂): 7,5-8,2 ppm (m, 10H)

8,3-8,7 ppm (m, 4H)

UV(CH₃CN): 409 nm (5300), 313 nm (7900).

2.4.1. Reaktion von 8 mit Nucleophilen zu den Benzopyran-Derivaten 9 und 10

Eine Probe des Benzopyrylium-fluoroborats 8 wird in wenig Eisessig heiß gelöst und die Lösung in Wasser gegossen. Es tritt sofort Entfärbung ein; schmutzigweiße Flocken scheiden sich ab, die abgesaugt, mit

Wasser gewaschen und i.Vak. getrocknet werden.

Anhand von IR- und NMR-Spektrum kann die Substanz als 3-Chlor-2,4-diphenyl-benzopyranol-(2) 9 identifiziert werden; Ausbeute: 85 %; (amorphe Substanz, nicht analysenrein)

IR: (Film) 3400 cm^{-1} (O-H), 1600 cm^{-1} (C=C)

NMR(CDCl_3): 3,5 ppm (breit, 1H, tauscht mit D_2O aus)
6,6-7,9 ppm (m, 14H)

Beim Versuch, das Benzopyranol 9 aus Ethanol umzukristallisieren, entsteht das 3-Chlor-2-ethoxy-2,4-diphenyl-benzopyran 10, das auch durch Auflösen des Benzo-pyryliumsalzes 8 in heißem Ethanol erhältlich ist.

IR: (Film) 3000 u. 3050 cm^{-1} (Et-Gruppe) 1600 cm^{-1} (C=C)

NMR(CDCl_3): 1,3 ppm (t, 3,5Hz, 3H)
3,9 ppm (q, 3,5Hz, 2H)
6,7-8,0 ppm (m, 14H)

Die etherischen Lösungen von 9 und 10 liefern auf Zusatz von $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ sofort und quantitativ das Benzo-pyrylium-fluoroborat 8 zurück.

2.5. Darstellung von 1,3-Dimethyl-2-oxabicyclo-[3.1.0]-hex-3-en-6-exo-carbonsäureethylester 11 (analog ¹⁶)

40g (0,42 mol) 2,5-Dimethylfuran und 11,4g (0,1 mol) Diazoessigsäureethylester werden unter Stickstoff-Atmosphäre in einem gekühlten und mit Magnetrührung versehenen Rundkolben 24 Stunden belichtet (Hg-Hochdruckbrenner der Fa. Hanau, TQ 150, 150 W, mit Kühlwassermantel).

Nach Beendigung der Reaktion wird i.Vak. über eine Vigreux-Kolonne fraktioniert. Als Vorlauf geht Über-

schüssiges Dimethylfuran und etwas unumgesetzter Diazoessigester über ($Kp_{1,1} = 18-20^{\circ}\text{C}$), der Bicyclus wird bei 0,005 Torr überdestilliert.

Ausbeute: 1,64g (9 %), $Kp_{0,005} : 40-42^{\circ}\text{C}$, farblose Flüssigkeit, $n_D^{25} = 1,4619$

MS: $m/e = 182$ (M^+ , 0,3 %), 109 ($M^+ - \text{CO}_2\text{Et}$, 100 %)

IR(Film): 1710 cm^{-1} (C=O, Ester), 1650 cm^{-1} (Enol)

NMR(CDCl_3): s.Tab. S.14

2.5.1. Versuch zur Darstellung von 2,6-Dimethyl-3-carboxyethyl-pyryliumsalz 12

0,92g (5 mmol) des Bicyclus' 11 werden in 10 ml abs. Methylenchlorid gelöst, eine Lösung von 1,65g Triphenylcarbonium-tetrafluoroborat (5 mmol) in 15 ml CH_2Cl_2 zugetropft und 5 Stunden unter trockenem N_2 am Rückfluß gekocht. Die Lösung verfärbt sich fast schwarz und scheidet auf Zugabe von abs. Ether einen schwarzen, schmierigen Niederschlag ab, aus dem kein definiertes Reaktionsprodukt abgetrennt werden kann.

3. Reaktionen mit 6-Oxabicyclohexenen

3.1. Ausgangssubstanzen

- Eine ca. 40 %ige Lösung von Peressigsäure in Eisessig wird nach der Methode von F.P. Greenspan aus Eisessig, 90 % H_2O_2 und katal. Mengen H_2SO_4 hergestellt ⁵⁴).
- Die Cyclopentadienole 13 und 14 werden aus Tetracyclon durch Grignard-Reaktion gewonnen (s. Allgemeine Arbeitsvorschrift 6.1.2.).
- Pentaphenylcyclopentadien 15 ist über das Kondensationsprodukt aus 1,3-Diphenylaceton und Benzoin durch Phenyl-Grignard-Reaktion und anschließende Dehydratisierung zugänglich ⁵⁵).

3.2. Epoxidierung der Cyclopentadien-Derivate 13 - 15

Je 5 mmol 13, 14 oder 15 werden in 25 ml Chloroform (oder Methylenchlorid) gelöst; bei Raumtemperatur wird unter Rühren langsam eine äquimolare Menge Persäure (Peressigsäure, 40 %, oder eine Lösung von m-Chlorperbenzoesäure in CH_2Cl_2) zugegeben, deren Gehalt zuvor jodometrisch bestimmt wurde. Bei Verwendung von Peressigsäure ist ein Zusatz von wasserfreiem Natriumcarbonat zum Reaktionsgemisch zweckmäßig ⁶⁾.

Der Fortgang der Reaktion wird mit Hilfe der Mikrodünnschichtchromatographie verfolgt. Vollständige Umsetzungen erfordern lange Reaktionszeiten (ca. 48 Std.), wobei stets etwas überschüssige Persäure nachgegeben werden muß. Lange Reaktionszeiten bewirken allerdings die Entstehung vieler Nebenprodukte, so daß die Reaktion meistens schon nach wenigen Stunden abgebrochen werden muß.

Die Lösung wird verdünnt, von ggf. zugesetztem Na_2CO_3 abfiltriert, mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und i.Vak. eingedampft.

3.2.1. Isolierung der Reaktionsprodukte 17-19

Die Reaktionsgemische werden dünnschicht-chromatographisch getrennt (Fließmittel: Benzol) und die Fraktionen mit Benzol/Methanol 49:1 eluiert.

a) Umsetzung von 13 und 15:

Beide Reaktionen liefern als Hauptprodukt das 1,2,3,4,5-Pentaphenyl-penten-(2)-dion-(1,5) 17, die Reaktion von 15 zusätzlich das 1,2,3,4,5-Pentaphenyl-pentadien-(2,4)-on-(1) 16; die Ausbeuten sind niedrig (max. 10 % f. 17, 16 in Spuren); beide Substanzen werden anhand der Vergleichsspektren unabhängig dargestellter Proben 16 und 17 identifiziert:

16 erhält man durch Reduktion von Pentaphenylpyrylium-fluoroborat mit NaBH_4 in THF¹⁷⁾; Fp.: 207°C . (Lit¹⁷⁾: $208-210^\circ\text{C}$)

$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}$	Ber.	C	90,87	H	5,67
M = 462,59	Gef.	C	90,75	H	5,63

IR(KBr): 1660 cm^{-1} (C=O, konj.)

NMR(CDCl_3): 6,7 ppm (s, 1H)
6,8-7,9 ppm (m, 25H)

17 erhält man durch Behandeln von Pentaphenylpyrylium-salz mit Basen²¹⁾, Fp. und Analyse sind nicht zu erhalten (s.S.20).

IR(Film): 1690 u. 1665 cm^{-1} (C=O, konj., schlecht aufgelöst)

NMR(CDCl_3): 6,13 ppm (s, 1H, mit NaOD austauschbar)
6,8-8,3 ppm (m, 25H)

b) Umsetzung von 14:

Als Hauptprodukt isoliert man 105 mg 3,4,5,6-Tetra-phenyl-hexen-(4)-dion-(2,6) 18, (5 %), das ebenfalls nicht analysenrein erhalten wird, da es wie 17 leicht in Tetraphenylfuran übergeht.

IR(Film): 1720 cm^{-1} ($\text{CH}_3\text{-C=O}$) 1655 cm^{-1} (C=O, konj.)
 1600 cm^{-1} (C=C)

NMR(CDCl_3): 1,97 ppm (s, 3H) 5,08 ppm (s, 1H, mit D_2O austauschbar)
6,7-8,4 ppm (m, 20H)

3.3. Umwandlung der Diketone 17 und 18 zu den Pyrylium- salzen 20 und 21

Die etherischen Lösungen von 17 und 18 (je 50mg in 20ml Ether) scheiden auf Zusatz weniger Tropfen ether. HBF_4 sofort leuchtend gelbe Niederschläge ab, die abgesaugt, mit Ether gewaschen und i.Vak. getrocknet werden.

Aus 17 bildet sich das Pentaphenyl-pyrylium-salz 20, das mit einer unabhängig aus Benzamaron dargestellten Probe ²¹⁾ identisch ist. Ausbeute: 55mg (96 %), Fp.: 247-250°C.

Aus 18 entsteht das 2-Methyl-3,4,5,6-tetraphenyl-pyrylium-fluoroborat 21; Ausbeute: 48mg (83 %), Fp.: 247°C.

$\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{O}^+ \text{BF}_4^-$	Ber.	C	74,09	H	4,77
M = 486,31	Gef.	C	74,59	H	4,65

MS: $m/e = 399$ (M^+ Kation, 32 %) 398 ($\text{M}^+ - \text{H}$, 100 %)
105 ($\text{C}=\text{O}$, 21 %)
43 ($\text{CH}_3 - \text{C}=\text{O}$, 4 %)

IR(Nujol): 1060 cm^{-1} (BF_4^-)

NMR(CD_3NO_2): 2,97 ppm (s, 3H)

6,9-8,0 ppm (m, 20H)

(Abb. s. Spektrenanhang S.114)

4. Reaktionen mit Epoxycyclopentenonen

4.1. Ausgangssubstanzen

- Tetraphenyl-epoxycyclopentenon 22 stellt man aus dem Tetraphenyl-cyclopenten-trans-chlorhydrin durch Behandeln mit Na_2CO_3 in Methanol/Wasser dar ⁷⁾.

- Triethyloxoniumsalz gewinnt man nach H. Meerwein aus Epichlorhydrin und BF_3 -Etherat ⁵⁶⁾.

4.2. Alkylierung des Tetraphenyl-epoxycyclopentenons 22

a) mit Triethyloxoniumsalz:

0,5g Epoxid 22 werden in 10 ml abs. CH_2Cl_2 gelöst und portionsweise 0,5g Triethyloxonium-fluoroborat zugegeben. Nach 24 Stunden Rühren bei Raumtemperatur unter Feuchtigkeitsausschluß ist die Lösung tiefgelb geworden und fluoresziert im UV-Licht (360 nm). Auf Zusatz von abs. Ether fällt jedoch kein Niederschlag aus.

Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird in wenig Ethanol aufgenommen; die gelbe Farbe verschwindet sofort, und es fallen rosafarbene Flocken aus, die abgetrennt und als Tetraphenylpyron 24 identifiziert werden können (IR-Vergleichsspektrum mit unabhängig dargestelltem 24: ⁷⁾ 1728 cm^{-1} , C=O) Ausbeute: 0,37g (74 %), Fp. 163°C (Lit ⁷⁾: 165°C)

b) mit Fluorsulfonsäuremethylester:

Eine Lösung von 0,5g 22 in 5 ml abs. CH_2Cl_2 wird mit 0,2g FSO_3CH_3 versetzt und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Auf Zusatz von Ether fällt ein leuchtend gelber Niederschlag aus, der über eine Stickstoff-Fritte abgesaugt, mit abs. Ether gewaschen und i.Vak. getrocknet wird. Ausbeute: 0,42g (65 %). Das NMR-Spektrum des sehr feuchtigkeitsempfindlichen Salzes ist identisch mit dem auf gleiche Weise aus dem Pyron 24 gebildeten 2-Methoxy-pyryliumsalz 23a:

NMR(CD_2Cl_2): 4,48 ppm (s, 3H)

6,6-7,8 ppm (m, 20H)

c) Belichtung des Alkylierungsgemischs

Ein Ansatz wie unter b) beschrieben wird mit einer Tageslichtlampe (Osram, 500 W) belichtet. Die Umsetzung ist dann bereits nach 2 Std. beendet und nach dem Ausfällen mit Ether können 0,4g (62 %) eines leuchtend gelben Pyryliumsalzes isoliert werden, das mit dem zuvor dargestellten 23a identisch ist.

d) Alkylierung über das Pyrylium-Betain 25

Eine Lösung von 0,4g 22 in 10 ml abs. Ether wird unter Kühlung und Rühren mit einer Tageslichtlampe (s.o.) bestrahlt. Die sofort auftretende rote Farbe des Betains 25 verschwindet auf Zusatz eines kleinen Tropfens FSO_3CH_3 aus einer Spritze sofort und erscheint nach kurzer Zeit wieder. Durch langsames Zutropfen des Alkylierungsmittels kann so jeweils neu entstandenes 25 aus der Lösung heraustritriert werden. Bereits nach 15 Minuten beginnt die Abscheidung eines gelben Pyryliumsalzes. Nach Zugabe von 0,14g Alkylierungsmittel (nach ca. 1 Std.) wird abgesaugt, mit Ether gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 0,36g (70 %)

Das NMR-Spektrum weist die Verbindung ebenfalls als 2-Methoxy-pyryliumsalz 23a aus.

5. Disproportionierung von Pentaphenyl-cyclopentadienol
13 in saurem Medium

5.1: Neuartige Darstellung von Pentaphenylpyryliumsalz 20

a) in Diethylether:

Zu einer Lösung von 5,0g 13 in 50 ml abs. Ether werden unter Rühren 1,6g etherischer HBF_4 (50 %) zugetropft. Nach ca. 3 Stunden beginnt das Pyryliumsalz auszufallen. Man läßt den Ansatz mindestens 3 Tage lang verschlossen rühren und gibt dabei von Zeit zu Zeit kleine Portionen $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ nach, so daß die Reaktionslösung immer eine goldgelbe Farbe beibehält. Eine zu hohe Säurekonzentration muß vermieden werden, da sich dann das Reaktionsgemisch dunkel verfärbt und die Ausbeute an Pyryliumsalz erniedrigt wird.

Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt, in wenig CH_2Cl_2 gelöst und das Pyryliumsalz durch Eintropfen der Lösung in Ether sauber ausgefällt. Nach dem Trocknen bleiben 1,64g (28 %) reines Pentaphenylpyryliumsalz 20

zurück, dessen spektroskopischen Befunde mit unabhängig dargestellten 20 übereinstimmen ²¹⁾.

b) in Dimethoxyethan:

2,5g 13 und 1,0g etherische HBF_4 werden in 50 ml abs. 1,2-Dimethoxyethan 3 Stunden am Rückfluß gekocht.

Die bereits während der Reaktion einsetzende Fällung wird nach dem Abkühlen der Lösung durch Verdünnen mit Ether vervollständigt, das Pyryliumsalz 20 abgesaugt und durch Umfällen gereinigt. Ausbeute: 1,3g (48 %).

Die Reaktion kann auch mit wäßrigen Säurelösungen durchgeführt werden: z.B. führt ein Umsatz mit 70 % wäßr. HClO_4 in einer Ausbeute von 49 % zum Pentaphenyl-pyrylium-perchlorat.

5.1.1. Isolierung der Nebenprodukte

a) aus Reaktion 5.1.a):

Das etherische Filtrat der Reaktion 5.1.a) wird mit vielen Portionen konz. NaHCO_3 -Lösung säurefrei gemacht, mehrfach mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, eingedampft und der Rückstand auf Kieselgel-Platten chromatographiert. (Fließmittel: Benzol)

Das Chromatogramm weist eine Vielzahl von z.T. sehr schlecht getrennten Substanzen aus; dicht unter der LM-Front läßt sich eine relativ sauber getrennte Fraktion eluieren, aus der 300 mg (6 %) 1-Ethoxy-1,2,3,4,5-penta-phenyl-cyclopentadien-(2,4) 27 gewonnen werden.

Fp.: 74°C (EtOH), farblose Kristalle. ²⁷30)

$\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{O}$	Ber.	C 90,58	H 6,16
M = 490,65	Gef.	C 90,42	H 5,96

MS: $m/e = 490(\text{M}^+, 100\%)$ $433(\text{M}^+ - \text{EtCO}, 52\%)$
 $372(64\%)$ $355(60\%)$ $105(\text{p-T}=\text{O}, 28\%)$

IR(KBr): 3050, 2910, 2810 cm^{-1} (H-H u. Et-H)
1600 cm^{-1} (C=C) 1070 cm^{-1} (C-O-C ?)

NMR(CDCl_3): 1,17 ppm (t, 3,5Hz, 3H)
3,72 ppm (q, 3,5Hz, 2H)
6,7-7,4 ppm (m, 23H) 7,4-7,8 ppm (m, 2H)

b) aus Reaktion 5.1.b):

Das Filtrat einer Reaktion nach 5.1.b), deren Umsetzung unvollständig ist (Pyryliumsalz-Ausbeute: 35 %) wird mit viel Ether verdünnt und wie oben weiterbehandelt. Die Chromatographie liefert die beiden Ether 1-Methoxy-pentaphenyl-cyclopentadien-(2,4) 29 (250 mg, 10 %) und Pentaphenyl-cyclopentadien-(2,4)-yl-(1)- β -methoxyethyl-ether 30 (60 mg, 2 %) (29: Fp.: 195°C, farblose Kristalle 31)57).

$\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{O}$	Ber.	C	90,72	H	5,92
$M = 476,62$	Gef.	C	90,15	H	5,75

MS: $m/e = 476$ (M^+ , 100 %) 433 ($M^+ - \text{Me} - \text{CO}$, 4 %) 355 (9 %)
105 (H-C=O , 3 %)

IR(KBr): 3070, 2930 cm^{-1} (H-H u. Me-H)
1600 cm^{-1} (C=C) 1130, 1070 cm^{-1} (C-O-C ?)

NMR(CDCl_3): 3,45 ppm (s, 3H)
6,7-7,4 ppm (m, 23H) 7,4-7,7 ppm (m, 2H)

30: farblose Substanz (nicht kristallin und nicht analysenrein)

IR(KBr): 3070, 2930 cm^{-1} (H-H u. R-H)
1600 cm^{-1} (C=C) 1130, 1080 cm^{-1} (C-O-C ?)

NMR(CDCl_3): 3,20 ppm (s, 3H) 3,40-3,97 ppm (m, 4H)
6,8-7,4- ppm (m, 23H) 7,4-7,8 ppm (m, 2H)

5.1.2. Reaktion in Di-n-butylether

2,31g 13 werden in 50 ml Di-n-butylether gelöst, 1,32g ether. HBF_4 auf einmal zugegeben und die Mischung in einem 100 ml-Stickstoffkolben 2 Tage lang bei 70°C gerührt. Der Hals des Stickstoff-Kolbens ist über zwei Waschflaschen (1. Blaugel, 2. KOH-Plätzchen) mit einer Gasbürette verbunden. Durch die Gaseinleitung des Stickstoffkolbens wird von Zeit zu Zeit Kohlendioxid durch die gesamte Apparatur geleitet, um evtl. freigewordenes n-Butan in die Gasbürette zu treiben.

Nach zwei Tagen sind 0,61g (22 %) Pyryliumsalz 20 ausgefallen; die Gasbürette enthält ca. 100 ml Gasgemisch, das langsam durch einen schwach evakuierten Kolben gesaugt wird, der auf -30°C abgekühlt ist und 2 ml CD_3OD enthält. Das ^1H -NMR-Spektrum dieser Lösung weist keine Spur eines Kohlenwasserstoffs aus ⁺).

Aus der Mutterlauge lassen sich durch Chromatographie 0,95g (41 %) unumgesetztes Carbinol 13, ca. 60 mg einer Substanz mit einem NMR-Signal bei 5,0 ppm (möglicherweise 15 ?) und 120 mg (4,6 %) des 1-n-Butoxy-1,2,3,4,5-pentaphenyl-cyclopenta-diens-(2,4) 28 isolieren. 28 ist nicht analysenrein zu erhalten, wird aber durch sein NMR-Spektrum gut charakterisiert:

NMR(CDCl_3): 0,42-0,90 ppm (m, 3H)
0,90-1,57 ppm (m, 4H)
3,27-3,73 ppm (unscharfes t, 2H)
6,7-7,4 ppm (m, 23H) 7,4-7,8 ppm (m, 2H)

⁺) Anhand von Vorversuchen wurde sichergestellt, daß Butan-Gas gut in CD_3OD löslich und auch in geringen Mengen NMR-spektroskopisch nachweisbar ist.

5.1.3. Reaktion in Anwesenheit von Oxidationsmitteln

a) Parallelversuch

Je 1,0g 13 werden in 30 ml abs. Ether gelöst, beide Lösungen mit 0,5 ml etherischer HBF_4 versetzt und wie folgt weiterbehandelt: Lösung 1 wird mit trockenem Stickstoff sauerstoff-frei gemacht und fest verschlossen unter N_2 -Atmosphäre gerührt. Durch Lösung 2 wird von Zeit zu Zeit trockene Luft geblasen, verdunsteter Ether ggf. ersetzt, um das Volumen konstant zu halten. Nach 3 Tagen wird das ausgefallene Piryliumsalz beider Ansätze abgesaugt, mit Ether gewaschen, getrocknet und ausgewogen:

Ansatz 1 (mit O_2 -Zufuhr): 0,325g (27,4 %) Piryliumsalz 20

Ansatz 2 (unter N_2 -Atm.): 0,317g (26,7 %) Piryliumsalz 20

b) Reaktion mit Triphenylcarboniumsalz

1,15g 13 und 0,82g Triphenylcarbonium-fluoroborat werden in 50 ml abs. CH_2Cl_2 gelöst, 8 Tropfen $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ zugefügt und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Man verdünnt mit Ether, saugt den ausgefallenen gelben Niederschlag ab, wäscht ihn mehrfach mit feuchtem (!) Ether und trocknet im Vakuum.

Ausbeute an reinem 20: 0,83g (60,9 %).

Die Mutterlauge wird eingedampft, der Rückstand in heißem Ethanol aufgenommen und abgekühlt. Es fällt farbloses Triphenylmethan aus, Fp.: 90°C .

5.2. Disproportionierung von 1-Tolyl-tetraphenyl- cyclopentadienol-(1) 31

2,38g 31 und 0,85g etherische HBF_4 werden in 50 ml abs. Ether 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt, der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt und aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ umgefällt. Ausbeute: 0,71g (25 %) des Piryliumsalz-Gemischs 32/33/34.

Gemisch-Analyse:

a) $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$: 2,34 ppm (2-Tolyl-) Intensitäts-
 2,22 ppm (3-Tolyl-) verhältnis:
 2,12 ppm (4-Tolyl-) ca. 2:2:1

b) MS: $m/e = 475 (M^+, 57 \%)$ 386(55 %) 119(17 %) 105(73 %)

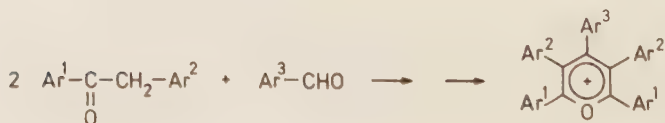
Das Intensitätsverhältnis der Peaks $m/e = 105 (\beta^+\text{-C=O})$
 und 119 ($\text{CH}_3\text{-}\beta\text{-C=O}$) ist ca. 4:1 und gibt ebenfalls
 das Gemischverhältnis 2:2:1 wieder:

Verbindung	Verhältnis im Gemisch	Abspaltungsmöglichkeiten für $\text{R-}\beta\text{-C=O}$	
		R=H (105)	R=CH_3 (119)
<u>32</u> (2-Tolyl)	2	2 x 1	2 x 1
<u>33</u> (3-Tolyl)	2	2 x 2	-
<u>34</u> (4-Tolyl)	1	1 x 2	-

Summe: 8 2
 = 4 : 1

c) Zuordnung der Tolyl-Signale über die Vergleichs-
 substanzen 34, 35 und 36:

Die Pyryliumsalze 34-36 werden analog bekannten
 Arbeitsvorschriften über die entsprechend substi-
 tuierten Desoxybenzoinen und Arylaldehyde darge-
 stellt ¹⁾²¹⁾:



Nr.	Ar ¹	Ar ²	Ar ³	NMR(CD ₂ Cl ₂) δ CH ₃ (ppm)
<u>34</u>	Ø	Ø	CH ₃ -Ø	2,12
<u>35</u>	CH ₃ -Ø	Ø	Ø	2,33
<u>36</u>	Ø	CH ₃ -Ø	Ø	2,23

5.3. Disproportionierung von Pentaphenyl-cyclopentadienol 13 nach C.Dufraisse ^{33) 35)}

Zu einer Aufschlammung von 0,5g 13 in 5 ml Eisessig werden 50 mg konz. H₂SO₄ gegeben; das Gemisch wird auf dem Wasserbad auf 70°C erwärmt. Nach ca. 1 Stunde ist alle Substanz in Lösung gegangen, die sich tiefgelb verfärbt. Nach 5 Stunden läßt man abkühlen und verdünnt mit viel Ether. Es fällt ein leuchtend gelber Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Ether gewaschen und getrocknet wird. Man erhält 0,2g (35 %) Pentaphenylpyryliumsalz 20 (vermutlich als Hydrogensulfat: IR-Bande bei 1150 cm⁻¹).

Ein Teil des Pyryliumsalzes wird durch Kochen in Eisessig/Ammoniumacetat-Mischung in das Pentaphenylpyridin umgewandelt ²⁾ und dieses mit einer authentischen Probe verglichen.

Der andere Teil wird in Ether aufgeschlämmt und mit Bicarbonat-Lösung geschüttelt: Die Farbe des Pyryliumsalzes verblaßt rasch, und der Niederschlag geht vollständig mit blaßgelber Farbe in die Etherphase über, aus der nach Abtrennung, Trocknen und Eindampfen 60 mg der Pentaphenylpyrylium-"Pseudobase" 17 ²¹⁾ isoliert werden.

Die Mutterlauge der Reaktion wird mit mehreren Portionen Bicarbonatlösung und Wasser gewaschen, über Na₂SO₄

getrocknet und eingedampft. Der feste Rückstand wird dünnschicht-chromatographisch getrennt:

Die Startzone des Chromatogramms wird mit Chloroform eluiert, eingedampft und der Rückstand in wenig Benzol aufgenommen. Auf Zusatz von Petrolether und nach Anreiben fällt eine blaßgelbe Substanz aus, die mit der von C. Dufraisse beschriebenen 2,3,4,5,5-Pentaphenylpentadien-(2,4)-carbonsäure 40 identisch ist. Ausbeute: ca. 24 mg (5 %). Fp.: 210°C (Lit ³⁵): 228-230°C)

$C_{35}H_{26}O_2$	Ber.	C	87,84	H	5,48
M = 478,59	Gef.	C	87,60	H	5,66

MS: m/e = 478 (M^+ , 100 %) 433($M^+ - H - CO_2$, 70 %) 355(90 %) 167(ϕ_2CH , 65 %)

IR(KBr): 3000, 2600, 2700 cm^{-1} ($\phi-H$ u. O-H)
1675 cm^{-1} (C=O, konj.)

NMR($CDCl_3$): 6,8-8,0 ppm (Aryl-H, das Carboxyl-H kann auch im Offset nicht gefunden werden)

UV(EtOH): 334 nm (Schulter, 9800) 292 nm (14500)

Etwa aus der Mitte des Chromatogramms lassen sich wenige mg des Cyclopentenons 38 isolieren, dessen IR-Spektrum mit dem einer unabhängig dargestellten Probe ³⁶⁾ identisch ist. Fp. 194°C (Lit ³⁶⁾): 194,5-196°C)

MS: m/e = 462 (M^+ , 50 %) 434(60 %) 267(60 %) 167 (100 %)

IR(als Film): 1740 cm^{-1} (C=O)

NMR($CDCl_3$): 4,75 ppm (s, 1H)
6,6-7,4 ppm (m, 25H)

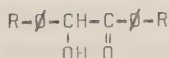
Aus der Frontzone des Chromatogramms werden 178 mg (40 %) des Pentaphenylcyclopentadiens 15 isoliert; Fp. 252°C (Lit.: 253-254°C ⁵⁵)).

6. Reaktionen von Cyclopentadienolen mit tert.-Butylhypochlorit

6.1. Ausgangssubstanzen

- tert.-Butylhypochlorit wird aus tert.-Butanol und wäßriger Natriumhypochlorit-Lösung ("Bleichlauge", ca. 12 % freies Chlor) hergestellt ³⁹⁾.
- Tetraarylcyclopentadienone ("Tetracyclone") werden durch Kondensation einer Benzil- und einer Diarylaceton-Komponente in alkohol.-alkalischer Lösung dargestellt; für die Synthesen dieser Komponenten werden die folgenden Vorschriften wiedergegeben:
- Benzil-Komponenten: allgemeine Arbeitsvorschrift ²⁴⁾:
10g Arylaldehyd R- ϕ -CHO und 2g pulverisiertes KCN werden in 50 ml Ethanol/Wasser (1:1) 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird kräftig geschüttelt, bis die Kristallabscheidung beginnt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit viel Wasser gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. In 70-90 % Ausbeute werden so die folgenden Benzoinen erhalten:

R	Fp.	Lit
H	137°C	59)
p-Cl	88°C	60)
p-CH ₃	89°C	24)
p-OCH ₃	113°C	59)



10g Benzoin und 20g konz.HNO₃ werden unter Umschwenken auf dem Wasserbad erhitzt. Es bildet sich ein gelbes Öl, das nach 2 Stunden in kaltes Wasser gegossen wird. Der gelbe Niederschlag wird abgesaugt, mit verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschen und aus Ethanol um-

kristallisiert. In 60-85 % Ausbeute erhält man so folgende Benzile:

	R	Fp.	Lit.
$\text{R}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{O})-\text{R}$	H	96°C	59)61)
	p-Cl	200°C	60)61)
	p-CH ₃	105°C	24)59)61)
	p-OCH ₃	133°C	59)61)
	Phenanthren-Chinon	207°C	58)

- 1,3-Diarylaceton-Komponenten

1,3-Di-p-tolylaceton ⁶²⁾: 95g p-Tolylessigsäure-Calciumsalz (hergestellt aus p-Tolylessigsäure und Ca(OH)₂), das zuvor bei 140°C i.Vak. getrocknet wurde, wird in einem Rundkolben mit Destillationsaufsatz im Luftbad auf ca. 250°C erhitzt. Man evakuiert die Apparatur an der Wasserstrahlpumpe und destilliert bei ca. 16 Torr das aus der aufschäumenden Schmelze entweichende Keton über (Kühler mit heißem Wasser speisen!), das in der Vorlage zu klebrigen Kristallen erstarrt. Die Ausbeute ist niedrig.

1,3-Di-p-anisylaceton ⁶³⁾:

Zu einer Grignard-Lösung aus 50g Isopropylbromid und 10,1g Magnesium in 250 ml abs. Ether tropft man unter Eiskühlung 46,6g p-Methoxyphenyl-essigsäureethylester (aus p-Anisylelessigsäure nach ⁶⁴⁾). Es entwickelt sich Propan, und ein graugrüner Niederschlag scheidet sich ab. Man läßt über Nacht stehen, hydrolysiert mit Ammoniumchlorid-Lösung (10 %) und verdünnter HCl und trennt die Etherphase ab. Nach dem Waschen mit Wasser, 10 % NaOH und nochmals Wasser wird über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i.Vak. abgezogen. Es bleiben 40g des rohen α,β-Bis-(p-methoxyphenyl)-acetessigesters als gelbes Öl zurück.

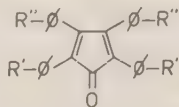
Das Rohprodukt wird in 500 ml Eisessig gelöst, 70 ml 18 % HCl zugefügt und bis zur Beendigung der CO_2 -Entwicklung am Rückfluß gekocht (ca. 5 Stunden).

Das Lösungsmittelvolumen wird i.Vak. stark eingengt, in Ether aufgenommen, mit 10 % NaOH und Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Es bleiben 30g eines farblosen Öls zurück, das in der Kälte erstarrt. Umkristallisieren aus n-Hexan liefert 23g reines 1,3-Di-p-anisylaceton vom Fp. 86°C . (Lit ⁶³⁾ 86-86,2 $^\circ\text{C}$)

6.1.1. Darstellung der Tetraarylcyclopentadienone: Allgemeine Arbeitsvorschrift ^{19a)65)}

In einem Dreihals-Rundkolben mit mechanischem Rührer werden äquimolare Mengen Benzil und 1,3-Diarylaceton (jeweils 5-20g) in Ethanol (250-500 ml) zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von 5-20 ml ethanolischer KOH (20 %) verfärbt sich die Mischung rasch sehr intensiv (meistens: tiefrot bis schwarz; beim Phenanthreno-Derivat dunkelgrün) und die Kristallabscheidung beginnt.

Nach 5 Stunden Rückflußkochen unter Rühren wird heiß abgesaugt, die fast schwarzen Kristalle mit viel kaltem Ethanol gewaschen und ggf. aus Benzol oder Toluol umkristallisiert. Die Ausbeuten liegen zwischen 80 und 95 %.

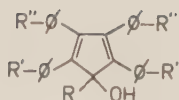


R'	R''	Fp.	Lit.
H	H	218°C	25)
H	p-Cl	250°C	66)67)
H	p-CH ₃	219°C	67)
H	p-OCH ₃	237°C	67)
p-OCH ₃	H	196°C	67b)
p-CH ₃	p-OCH ₃	252°C	-
H	Phenan- threno-	273°C	68)

6.1.2. Darstellung der Cyclopentadienole:

Allgemeine Arbeitsvorschrift 19b)

In einem Dreihalskolben mit Rührer, Kühler und Stickstoff-Einleitung bereitet man einen achtfachen molaren Überschuß an metallorganischer Verbindung in Ether (für R=Methyl die Grignard-Verbindung, für R= ϕ , ϕ -CH₃ und n-Butyl die lithiumorganische Verbindung) und gibt unter Rühren und Kühlung portionsweise festes, feingepulvertes "Tetracyclon" hinzu, das sich sofort entfärbt. Nach beendeter Zugabe erhitzt man noch 1 Stunde am Rückfluß, kühlt ab, verdünnt mit Benzol, hydrolysiert das Gemisch vorsichtig mit Splittereis und neutralisiert mit verdünnter HCl. Die organische Phase wird abgetrennt, nochmals mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Es bleiben gelblich gefärbte Öle zurück, die sich in heißem Petrol-ether (60-70°C) lösen lassen (ggf. etwas Benzol zusetzen) und bei langsamen Abkühlen unter ständigem Reiben mit einem Glasstab an der Gefäßwand kristalline Produkte liefern. Die Ausbeuten liegen zwischen 70 und 90 %.



Nr.	R	R'	R''	Fp.	Lit.
<u>13</u>	∅	H	H	176°C	19)25)69)
<u>14</u>	CH ₃	H	H	195°C	28)
<u>31</u>	∅-CH ₃	H	H	195°C	19)
<u>41</u>	n-Bu	H	H	168°C	69)70)
<u>43</u>	CH ₃	H	p-Cl	-	-+)
<u>45</u>	CH ₃	H	p-CH ₃	144°C	-+)
<u>47</u>	CH ₃	H	p-OCH ₃	157°C	-+)
<u>49</u>	n-Bu	H	p-OCH ₃	133°C	-+)
<u>51</u>	CH ₃	p-OCH ₃	H	160°C	-+)
<u>53</u>	CH ₃	p-CH ₃	p-OCH ₃	-	-+)
<u>55</u>	CH ₃	H	Phenan- threno-	175°C	-+)

+) Die bisher unbekannten Carbinole 43 - 55 werden durch die Analysen und ¹H-NMR-Spektren charakterisiert.

Da für die Signallagen der Reste R, R', R'' und OH für alle Carbinole sehr ähnliche Werte für die chemische Verschiebung gefunden werden, kann auf eine detaillierte Diskussion der Spektren verzichtet werden. Neben den Resonanz-Signalen der Aryl-Protonen (die ggf. die Aufspaltungsmuster p-substituierter Phenyle zeigen) findet man folgende Signallagen (in CDCl₃, TMS, int.):

R = CH ₃	1,62-1,67 ppm
n-Bu	0,6-2,3 ppm (OH-Signal darunter)
R' = CH ₃	2,35 ppm
OCH ₃	3,90 ppm
R'' = CH ₃	2,30 ppm
OCH ₃	3,80-3,87 ppm
-OH	1,93-2,05 ppm

Nr.				%			
<u>43</u>	C ₃₀ H ₂₂ Cl ₂ O	Ber.	C	76,76	H	4,72	
	M=469,41	Gef.	C	-	H	-	+))
<u>45</u>	C ₃₂ H ₂₈ O	Ber.	C	89,68	H	6,58	
	M=428,57	Gef.	C	89,90	H	6,68	
<u>47</u>	C ₃₂ H ₂₈ O ₃	Ber.	C	83,45	H	6,13	
	M=460,57	Gef.	C	83,10	H	6,18	
<u>49</u>	C ₃₅ H ₃₄ O ₃	Ber.	C	83,63	H	6,82	
	M=502,65	Gef.	C	83,82	H	6,86	
<u>51</u>	C ₃₂ H ₂₈ O ₃	Ber.	C	83,45	H	6,13	
	M=460,57	Gef.	C	83,94	H	6,18	
<u>53</u>	C ₃₄ H ₃₆ O ₃	Ber.	C	82,89	H	7,37	
	M=492,66	Gef.	C	-	H	-	+))
<u>55</u>	C ₃₀ H ₂₂ O	Ber.	C	90,42	H	5,56	
	M=398,50	Gef.	C	90,22	H	5,57	

+) nicht kristallin

6.2. Umsetzung der Cyclopentadienole mit tert.-Butylhypochlorit

Äquimolare Mengen Cyclopentadienol und tert.-Butylhypochlorit (2-5mmol) werden in Chloroform oder Methylenchlorid (50-100 ml) 30 Minuten lang gerührt. Die Reaktion kommt nach einer oft zu beobachtenden Induktionsperiode sehr rasch in Gang und ist meistens schon nach wenigen Minuten beendet. Der Fortgang der Reaktion kann mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie gut verfolgt werden.

Man entfernt das Lösungsmittel und beläßt das zurückbleibende, erstarrte Öl noch einige Zeit im Ölpumpen-Vakuum, um restliches tert.-Butanol zu entfernen. Die Umsetzungen sind stets quantitativ.

6.2.1. Isolierung der Reaktionsprodukte 58 und 59

1,5g des Reaktionsgemischs der Umsetzung des Cyclopentadienols 14 mit tert.-Butylhypochlorit wird dünnschichtchromatographisch getrennt. Als Hauptprodukt gewinnt man dabei das 6-Chlor-3,4,5,6-tetraphenyl-hexadien-(3,5)-on-(2) 58 vom Fp. 141°C (Zers.), das aus Petrolether/Benzol umkristallisiert wird. Ausbeute: 0,53g

$\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{ClO}$ Ber. C 82,84 H 5,33

M = 434,97 Gef. C 83,00 H 5,23

MS: m/e = 399 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$, 100 %) 105(38 %) 43(15 %)

IR(Nujol): 1683 cm^{-1} (C=O, konj.)

NMR(CDCl_3): 2,20 ppm (s, 3H)

6,8-7,6 ppm (m, 20H)

UV(EtOH): 282 nm (Schulter, 12000)

Als Nebenprodukt wird das trans-2,5-Dichlor-1-methyl-2,3,4,5-tetraphenyl-cyclopenten-(3)-ol-(1) 59 isoliert. Ausbeute: 0,18g, Fp.: ca. 70°C (Zers. unter HCl-Abspaltung)

$C_{30}H_{24}Cl_2O$ Ber. C 76,43 H 5,13

M = 471,43 Gef. C 76,68 H 5,03

MS: $m/e = 399(M^+ - HCl - Cl, 31 \%)$ 36(100 %)

IR(Nujol): 3500 cm^{-1} (O-H)

NMR($CDCl_3$): 1,23 ppm (s, 3H)

7,0-7,7 ppm (m, 18H)

7,7-8,1 ppm (m, 2H)

UV(EtOH): 275 nm (Schulter, 5600)

59 kann auch durch Chlorierung von 14 in Chloroform erhalten werden. Beim Erhitzen geht es unter HCl-Abspaltung in 58 über.

6.2.2. Isolierung des Hexadienons 64

Die Reaktion von 2,0g Cyclopentadienol 45 mit tert.-Butyl-hypochlorit liefert ein Substanzgemisch, aus dem chromatographisch das 6-Chlor-3,6-diphenyl-4,5-dip-tolyl-hexadien-(3,5)-on-(2) 64 abgetrennt wird.

Fp.: 152°C (Zers.). Ausbeute: 1,36g (63 %)

$C_{32}H_{27}ClO$ Ber. C 83,01 H 5,88

M = 463,02 Gef. C 82,96 H 5,89

MS: $m/e = 427(M^+ - Cl, 100 \%)$ 105(7 %) 43 (14 %)

IR(Nujol): 1680 cm^{-1} (C=O, konj.)

NMR($CDCl_3$): 2,20 ppm (breites s, 9H)

7,0-7,8 ppm (m, 18H)

UV(EtOH): 290 nm (16800)

Trennung der Methyl-Signale des NMR-Spektrums mit Hilfe paramagnetischer Verschiebungsreagenzien:
Lösungsmittel: CS_2 , Verschiebungsreagenz: $\text{Eu}(\text{fod})_3$.
Die angegebenen δ -Werte sind relativ zu externem TMS!

NMR(CS_2): 2,23 ppm (scharfes Signal, s, 3H, $\text{CH}_3\text{-C=O}$)
2,37 ppm (verbreitertes Signal, s, 6H, Tolyl-CH_3)

NMR(CS_2 +3 Spatelspitzen $\text{Eu}(\text{fod})_3$): (s. Abb.4, S.65)

2,4 ppm }
2,5 ppm } (etwas verbreitert, 2s, je 3H)
2,97 ppm (scharfes Signal, s, 3H)

6.3. Umwandlung der Hypohalogenit-Addukte zu Pyryliumsalzen; Allgemeine Arbeitsvorschrift

Die Reaktionsgemische der Hypohalogenit-Reaktion (s.6.2.) werden in Ether/ CS_2 (1:1) gelöst, ein leichter Überschuß an FeCl_3 (ggf. auch SbCl_5 oder $\text{BF}_3\text{-Etherat}^+)$ zugegeben und unter Feuchtigkeitsausschluß 12 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach Stehen über Nacht im Kühlschrank scheiden sich die meisten Pyryliumsalze in schönen, nadelförmigen Kristallen ab (auch die Isomerengemische sind z.T. gut kristallin!), die abgesaugt, mit Ether gewaschen und getrocknet werden. Verdünnen der Mutterlauge mit Ether ergibt noch eine Nachfällung.

Die Ausbeuten liegen zwischen 53 und 94 % (s.Tab. S.48u.50)
Zur Umwandlung der Tetrachloroferrate in die Fluoroborate wird aus heißem Eisessig in wäßrige HBF_4 , 40 %, umgefällt.

Außer dem Phenanthreno-Pyryliumsalz 56 und den Tetraphenyl-Verbindungen 21, 32 und 42 fallen alle Pyryliumsalze als binäre Isomerengemische an.

⁺) Bei Verwendung von $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$ hat sich Dimethoxyethan als Lösungsmittel besser bewährt.

Aus den Gemischen 48/48' und 52/52' lassen sich durch Umkristallisieren aus Aceton/Ether und Dichlorethan die reinen Verbindungen 48' und 52 gewinnen.

6.3.1. Charakterisierung der Pyryliumsalze 21, 32, 42, 48', 52 und 56

-Vorbemerkung:

Die Infrarotspektren der Pyryliumsalze ergeben wenig Information und werden deshalb nachfolgend nicht diskutiert: Alle Fluoroborate zeigen eine starke und breite Bande bei 1060 cm^{-1} (BF_4^-).

Die NMR-Spektren sind im Spektrenanhang (S.114) o.a. Reihenfolge abgebildet.

21: (FeCl_4^- ; vergl. auch S.87: BF_4^- -Salz) Fp.: 191°C

$\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{O}^+\text{FeCl}_4^-$	Ber.	C	60,34	H	3,88
---	------	---	-------	---	------

M = 597,18	Gef.	C	60,50	H	3,85
------------	------	---	-------	---	------

MS: $m/e = 399(\text{M}^+_{\text{Kation}}, 27\%)$ $398(\text{M}^+-\text{H}, 100\%)$
 $215(\text{FeO?}, 15\%)$ $105(26\%)$ $43(4\%)$

32: (BF_4^-) Fp.: $208-209^\circ\text{C}$

$\text{C}_{36}\text{H}_{27}\text{O}^+\text{BF}_4^-$	Ber.	C	76,88	H	4,84
---	------	---	-------	---	------

M = 562,42	Gef.	C	76,23	H	4,66
------------	------	---	-------	---	------

MS: $m/e = 475(\text{M}^+_{\text{Kation}}, 100\%)$ $119(\text{CH}_3-\text{p}-\text{C}=\text{O}, 18\%)$
 $105(24\%)$

UV(CH_3CN): 413 nm (20400) 297 nm (22800)

42: (BF_4^-): Fp.: 193-195°C

$\text{C}_{33}\text{H}_{29}\text{O}^+\text{BF}_4^-$ Ber. C 75,01 H 5,53

M = 528,40 Gef. C 75,23 H 5,50

MS: m/e = 441($\text{M}_{\text{Kation}}^+$, 13 %) 440(M^+-H , 33 %)
411(440-Et, 100 %) 105(25 %) 55(19 %)

48': (BF_4^-): Fp.: 216°C

$\text{C}_{32}\text{H}_{27}\text{O}_3^+\text{BF}_4^-$ Ber. C 70,35 H 4,98

M = 546,37 Gef. C 70,43 H 4,80

MS: m/e = 459($\text{M}_{\text{Kation}}^+$, 33 %) 458(M^+-H , 100 %)
254 ($(\text{CH}_3\text{O}-\text{p})_2\text{C}_2\text{O}^+$, 3 %)
135 ($\text{CH}_3\text{O}-\text{p}-\overset{+}{\text{C}}=\text{O}$, 65 %) 105(12 %) 43(3%)

UV(CH_3CN): 422 nm (14200) 270 nm (18700)

52: (BF_4^-): Fp.: 190°C

$\text{C}_{32}\text{H}_{27}\text{O}_3^+\text{BF}_4^-$ Ber. C 70,35 H 4,98

M = 546,37 Gef. C 70,06 H 4,73

MS: m/e = 459($\text{M}_{\text{Kation}}^+$, 30 %) 458(M^+-H , 100 %)
456(M^+-3H , 65 %) 135 ($\text{CH}_3\text{O}-\text{p}-\overset{+}{\text{C}}=\text{O}$, 78 %) 43(1 %)

UV(CH_3CN): 416 nm (16800) 285 nm (15700) 271 nm (16000)

56: (BF_4^-): Fp.: 135°C

$\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{O}^+\text{BF}_4^-$ Ber. C 74,40 H 4,37

M = 484,30 Gef. C 74,28 H 4,20

MS: m/e = 397($\text{M}_{\text{Kation}}^+$, 3 %) 396(M^+-H , 11 %) 370(100 %)
105(54 %) 43(2 %)

UV(CH_3CN): 427 nm (7400) 290 nm (16000)

Literaturverzeichnis

- 1) W. Schroth und G. Fischer, Z.Chem. 4, 281 (1964);
A.T. Balaban, W. Schroth und G. Fischer, Advan.
Heterocyclic Chem. 10, 241 (1969)
- 2) A.T. Balaban, E. Barabas und M. Farcasiu, Chem.Ind.
(London) 1962, 781;
K. Vogel, Dissertation Marburg, 1966
- 3) R.L. Jones und C.W. Rees, J.Chem.Soc.C 1969, 2249
- 4) C.D. Gutsche und D. Redmore, Carbocyclic Ring Expansion
Reactions, Academic Press, New York 1968, S. 129-131
- 5) R. Probst, Diplomarbeit Marburg, 1974
- 6) M. Korach, D.R. Nielsen und W.H. Rideout, J.Am.Chem.Soc.
82, 4328 (1960)
- 7) a) R. Pütter und W. Dilthey, J.prakt.Chem. 149, 183
(1937); 150, 40 (1937);
b) J.M. Dunston und P. Yates, Tetrahedron Lett.
1964, 505;
E.G. Jäger und G. Schlenvoigt, Z.Chem. 16, 81 (1976)
- 8) R.B. Woodward und R. Hoffmann, Angew.Chem. 81,
797 (1959); R. Huisgen, Angew.Chem. 89, 669 (1977)
D. Seebach, Fortsch.Chem.Forsch. 11, 177 (1968)
- 9) J.J. Basselier und J.P. Le Roux, Compt.Rend. 268,
622 (1969)
- 10) Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, VI/2,
S. 487 ff.
- 11) W.M. Wagner, Proc.Chem.Soc.(London) 1959, 229;
W.M. Wagner, H. Kloosterziel und S. van der Ven,
Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 80, 740 (1961)
- 12) W.E. Parham und E.F. Schweizer, J.Org.Chem. 24,
1733 (1959)
- 13) M. Makosza und M. Wawrzyniewicz, Tetrahedron Lett.
1969, 4659

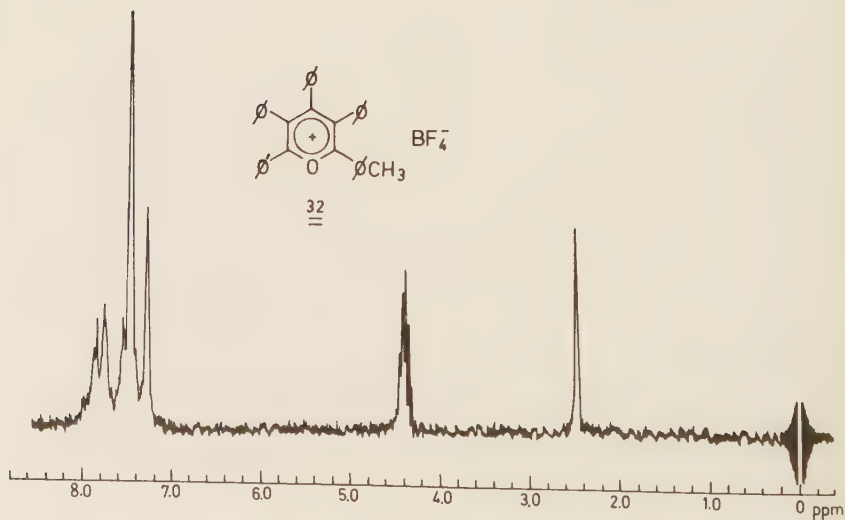
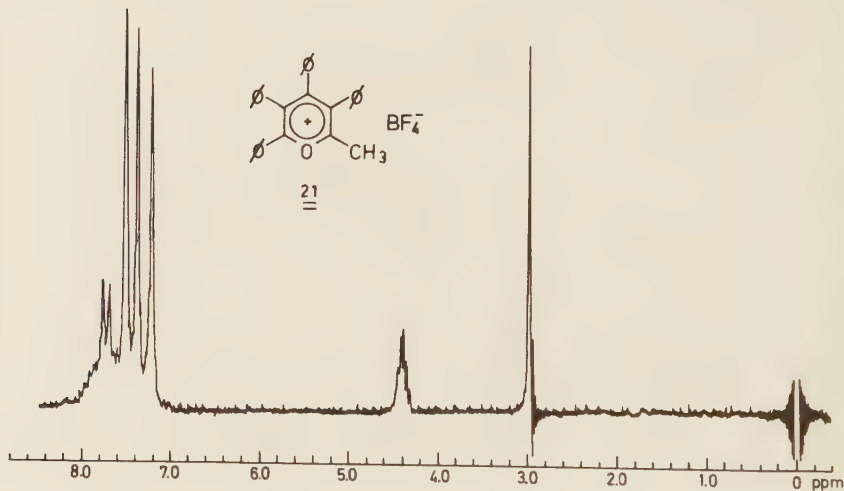
- 14) E.V. Dehmlow und J. Schönefeld, Liebigs Ann.Chem. 744, 42 (1971); 758, 148 (1972);
P. Weyerstahl und G. Blume, Tetrahedron Lett. 1970,
3669; Tetrahedron 28, 5281 (1972)
- 15) a) H. Decker und P. Becker, Ber.Deut.Chem.Ges. 55,
375 (1922); W. Dilthey und F. Quint, J.prakt.Chem.
131, 22 (1931);
J.A.Van Allan, G.A. Reynolds und T.H. Regan,
J.Org.Chem. 32, 1897 (1967);
G.A. Reynolds und J.A.Van Allan, J.Org.Chem. 32,
3616 (1967);
J. Andrieux, B. Bodo, H. Cunha, C. Deschamps-Vallet,
M. Meyer-Dayan und D. Molho, Bull.Soc.Chim.Fr.
1976, 1975
- 16) G.O. Schenck und R. Steinmetz, Liebige Ann.Chem.
668, 19 (1963)
- 17) J.P.Le Roux, G. Letertre, P.L. Desbesne und
J.J. Basselier, Bull.Soc.Chim.Fr. 1971, 4059
- 18) E. Wenkert, P. Bakuzis, R.J. Baumgarten, C.L. Leicht
und H.P. Schenk, J.Am.Chem.Soc. 93, 3208 (1971)
- 19) a) H. Kurreck und W. Broser, Chem.Ber. 98, 11 (1965);
b) W. Broser, P. Siegle und H. Kurreck, Chem.Ber.
101, 69 (1968)
- 20) Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, VI/3,
S. 385 ff.
- 21) W. Dilthey, Ber.Deut.Chem.Ges. 55, 1275 (1922)
- 22) A.T. Balaban, G.R. Bedford und A.R. Katritzky,
J.Chem.Soc. 1964, 1646
- 23) J.W. Pavlik und E.L. Clennan, J.Am.Chem.Soc. 95,
1697 (1973);
N. Ishibi, N. Sunami und M. Odani, J.Am.Chem.Soc.
95, 463 (1973);
J.W. Pavlik und J. Kwong, J.Am.Chem.Soc. 95, 7914
(1973)
- 24) R. Stielerin, Ber.Deut.Chem.Ges. 22, 381 (1889);
Org.Synth.Coll.Vol. I, S.80 (1932)

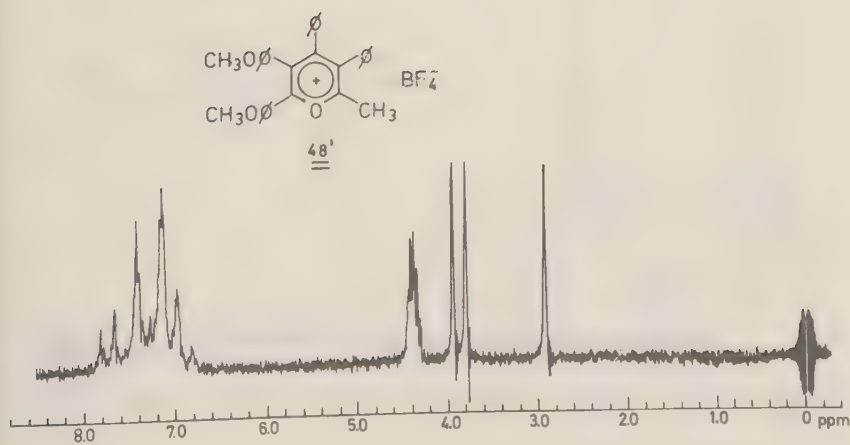
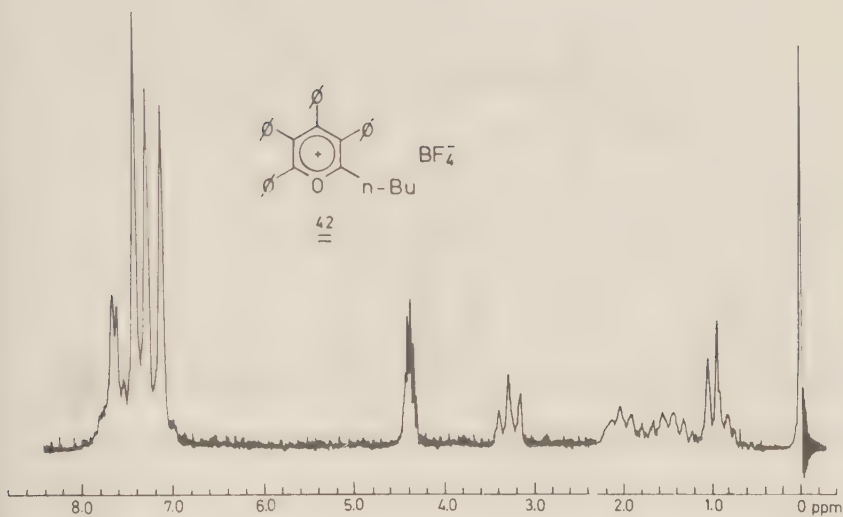
- 25) W. Dilthey und F. Quint, J.prakt.Chem. 128, 139 (1930);
J.R. Johnson und O. Grummit, Org.Synth.Coll.Vol. III,
S. 806 (1955)
- 26) K. Ziegler, Liebigs Ann.Chem. 445, 277 (1925)
- 27) C.F.H. Allen und W.E. Barker
Org.Synth.Coll.Vol. II, S. 156 (1950)
- 28) W. Dilthey und P.J. Huchtemann, J.prakt.Chem. 154,
238 (1940)
- 29) R. Breslow und H.W. Chang, J.Am.Chem.Soc. 83, 3727 (1961)
- 30) A. Ranjon, Compt.Rend. 248, 1834 (1959);
G. Rio und A. Ranjon, Compt.Rend. 254, 2997 (1962)
- 31) R. Breslow, H.W. Chang, R. Hill und E. Wasserman,
J.Am.Chem.Soc. 89, 112 (1967);
J.J. Basselier, F. Caumartin, J.P.Le Roux und
J.C. Cherton, Bull.Soc.Chim.Fr. 1974, 2935
- 32) K. Ziegler und B. Schnell, Liebigs Ann.Chem. 445,
266 (1925)
- 33) C. Dufraisse, G. Rio und A. Ranjon, Compt.Rend.
253, 2441 (1961)
- 34) J. Aubry, Thèse Ingénieur-docteur, Paris, 1957
- 35) C. Dufraisse, G. Rio und A. Ranjon, Compt.Rend.
256, 2967 (1963)
- 36) A.K. Youssef und M.A. Ogliaruso, J.Org.Chem. 37,
2601 (1972)
- 37) R. Gompper und O. Christmann, Chem.Ber. 94,
1784 (1961)
- 38) M.A. Ogliaruso, J.Org.Chem. 38, 2023, 3998 (1973);
J.Org.Chem. 40, 3015 (1975)
- 39) M.J. Mintz und C. Walling, Org.Synth. 49, 9 (1969)
- 40) A. Roedig und H.A. Renk, Chem.Ber. 106, 3877 (1973)
- 41) J. Thiele, Liebigs Ann.Chem. 314, 296 (1901);
A. Roedig und L. Hörnig, Ber.Deut.Chem.Ges. 88,
2010 (1955);
W.G. Young, H.K. Hall und S. Winstein, J.Am.Chem.
Soc. 78, 4338 (1956)
- 42) W.E. Truce und T.C. Klingler, J.Org.Chem. 35, 1834
(1970)

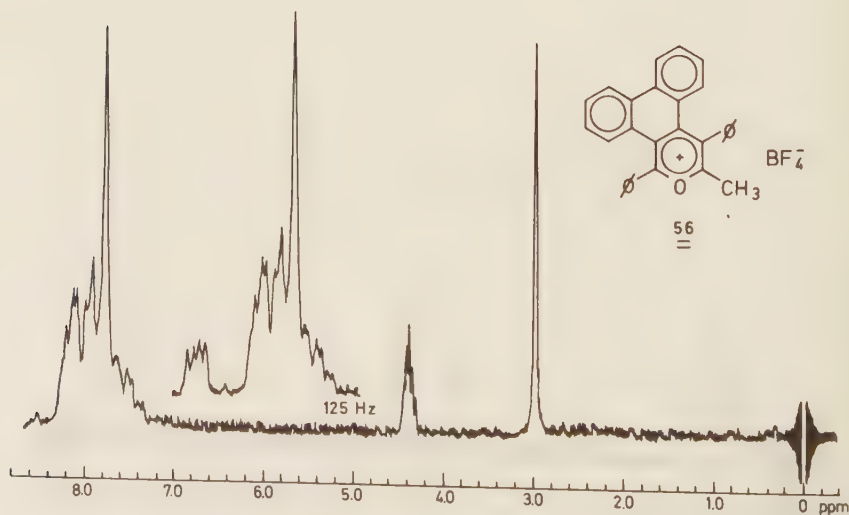
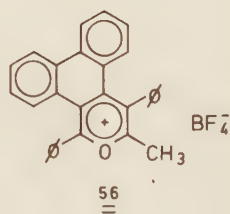
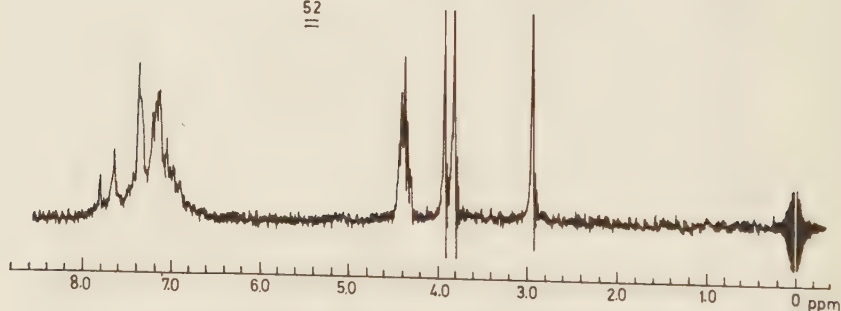
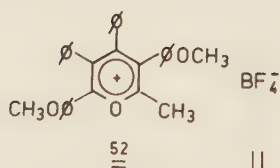
- 43) B. Ganem, J.Am.Chem.Soc. 98, 858 (1976)
- 44) R. Riemschneider und R. Nehring, Liebigs Ann.Chem. 660, 41 (1962)
- 45) R. Duperierre und J. Dreux, Tetrahedron Lett. 1970, 3127
- 46) Z. Rappoport, Acc.Chem.Res. 9, 265 (1976);
M. Hanack, Acc.Chem.Res. 9, 364 (1976)
- 47) M. Siemiatycki und R. Fugnitto, Bull.Soc.Chim.Fr. 1961, 538
- 48) G.A. Olah, J.S. Staral, R.J. Spear und G. Liang, J.Am.Chem.Soc. 97, 5489 (1975)
- 49) a) G. Maier und W. Sauer, Angew.Chem. 87, 675 (1975);
b) W. Sauer, Dissertation, Universität Marburg, 1977, S. 17 f.
- 50) L.T. Scott und J.O. Naples, Synthesis 1973, 209
- 51) E. Campaigne und W.O. Foye, J.Org.Chem. 17, 1408 (1952)
- 52) D.R. Berger und R.K. Summerbell, J.Org.Chem. 24, 1881 (1959)
- 53) C. Cerutti, Compt.Rend. 264, 1301 (1967)
- 54) F.P. Greenspan, J.Am.Chem.Soc. 68, 907 (1946);
D. Swern in: Organic Reaktionen VII, S. 395 (1953)
- 55) W. Dilthey und F. Quint, J.prakt.Chem. 128, 139 (1930);
G. Rio und G. Sanz, Bull.Soc.Chim.Fr. 1966, 3775
- 56) H. Meerwein, G. Hinz, P. Hofmann, E. Kroning und E. Pfeil, J.prakt.Chem. 147, 257 (1937);
Org.Synth. 46, 113 (1966)
- 57) C. Dufraisse, G. Rio und A. Liberles, Compt.Rend. 256, 1873 (1963)
- 58) Organikum, VEB Verlag der Wissenschaften, 8. Aufl., Berlin 1968, S. 347
- 59) B. Klein, J.Am.Chem.Soc. 63, 1474 (1941)
- 60) A. Hantsch und W.H. Glower, Ber.Deut.Chem.Ges. 40, 1519 (1907)
- 61) J.S. Walia, J. Singh, S. Chatta und M. Satyanarayana, Tetrahedron Lett. 1969, 195
- 62) E.C.S. Jones und J. Kenner, J.Chem.Soc. 1931, 1842
- 63) S.B. Coan, D.E. Trucker und E.I. Becker, J.Am.Chem.Soc. 77, 60 (1955)

- 64) Organikum, VEB Verlag der Wissenschaften, 8. Aufl., Berlin 1968, S. 385
- 65) W. Broser, J. Reusch, H. Kurreck und P. Siegle, Chem.Ber. 102, 1715 (1969)
- 66) F.J. Thaller, D.E. Trucker und E.I. Becker, J.Am.Chem.Soc. 73, 228 (1951);
W. Broser, P. Siegle und H. Kurreck, Z. Naturforsch. 24, 685 (1969)
- 67) a) W. Dilthey, O. Trösken, K. Plum und W. Schommer, J.prakt.Chem. 141, 331 (1934);
b) L. Mehr, E.I. Becker und P.E. Spoerri, J.Am.Chem.Soc. 77, 984 (1955)
- 68) W. Dilthey, I.ter Horst und W. Schommer, J.prakt.Chem. 143, 189 (1935)
- 69) A.G. Bonagura, M.B. Meyers, S.J. Storter und E.I. Becker, J.Am.Chem.Soc. 76, 6122 (1954)
- 70) J.v. Laufenberg, Dissertation, Universität Marburg, 1971

Spektrenanhang: ^1H -NMR-Spektren der Piryliumsalze 21, 32, 42, 48, 52 und 56 in CD_3NO_2 (Signal 4,40 ppm: CHD_2NO_2)







Herrn Prof. Dr. H. Perst

unter dessen Leitung diese Arbeit entstand, danke ich
für seine freundliche Unterstützung und die gute
Zusammenarbeit.

Den Mitarbeitern der Zentralen Einrichtungen des
Fachbereichs Chemie danke ich für ihre Hilfe.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren
Professoren und Dozenten:

Aurich, Bär, Berndt, Bock, Cherdron, Dehnicke, Dimroth,
Ebert, Försterling, R.W. Hoffmann, Kirmse, Klamberg,
H. Kuhn, Madelung, Mahr, Maier, Nöth, Perst, Pfeil,
Reichardt, Ruland, Schäfer, P. Schmidt, Schweig,
Seelig, Stork, Stuke, Walcher.

Lebenslauf

Am 6. Juli 1946 wurde ich als Sohn des Diplom-Landwirts Karl Probst und seiner Ehefrau Ilse, geb. Reinhardt, in Bad Lauterberg/Harz geboren.

1953 - 1957 Kirchner- und Friedrich-Ebert-Volksschule Frankfurt am Main

1957 - 1962 Helmholtz- und Goethe-Gymnasium
Frankfurt am Main

1962 - 1966 Martin-Luther-Schule Marburg/Lahn

Feb. 1966 Reifeprüfung

1966 - 1968 Wehrdienst

Apr. 1968- Chemiestudium an der Philipps-Universität

Juli 1974 Marburg/Lahn

Mai 1970 Diplomchemiker-Vorprüfung

Juli 1973 Diplomchemiker-Hauptprüfung

Die Diplomarbeit fertigte ich von Sept. 1973 bis Juli 1974 im Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg unter der Leitung von Prof. Dr. H. Perst an. Unter seiner Leitung entstand auch die vorliegende Arbeit in der Zeit von Sept. 1974 bis Aug. 1977. Im Fachbereich Chemie bin ich seit Nov. 1974 als wissenschaftl. Hilfskraft beschäftigt.

Ich bin seit Aug. 1974 verheiratet.

